

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «МОСКОВСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ М.В.ЛОМОНОСОВА»

ФАКУЛЬТЕТ НАУК О МАТЕРИАЛАХ

На правах рукописи

Чижев Артём Сергеевич

НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ
ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ
И КВАНТОВЫХ ТОЧЕК CdSe для ГАЗОВЫХ СЕНСОРОВ

Специальность 02.00.21 — химия твёрдого тела

ДИССЕРТАЦИЯ
НА СОИСКАНИЕ УЧЁНОЙ СТЕПЕНИ
КАНДИДАТА ХИМИЧЕСКИХ НАУК

Научный руководитель
д.х.н., профессор Румянцева М.Н.

Москва — 2016

Оглавление

1	Введение	3
2	Литературный обзор	8
2.1.	Принципы работы газовых сенсоров резистивного типа	8
2.1.1.	Механизм формирования сенсорной чувствительности полупроводниковых оксидов	8
2.1.2.	Применение фотоактивации при детектировании газов сенсорами на основе полупроводниковых оксидов	13
2.1.3.	Выбор материалов для газовых сенсоров	15
2.2.	Физико-химические характеристики полупроводниковых оксидов	18
2.2.1.	Диаграмма состояния	18
2.2.2.	Кристаллическая структура	20
2.2.3.	Оптические свойства	23
2.2.4.	Зонная структура	24
2.2.5.	Электропроводность ZnO, SnO ₂ , In ₂ O ₃	26
2.2.6.	Фотопроводимость	27
2.3.	Сенсибилизация оксидов металлов полупроводниковыми квантовыми точками	33
2.3.1.	Общие сведения о сенсибилизации полупроводников	33
2.3.2.	Полупроводниковые квантовые точки	34
2.3.3.	Механизмы передачи фотовозбуждения	39
2.3.4.	Фотопроводимость полупроводниковых оксидов, сенсибилизированных полупроводниковыми квантовыми точками	47
2.4.	Выводы по литературному обзору	52
3	Экспериментальная часть	54
3.1.	Синтез материалов	54
3.1.1.	Нанокристаллические оксиды металлов	54
3.1.2.	Полупроводниковые квантовые точки CdSe	55
3.1.3.	Наноконпозиты MO _x /QD_CdSe (MO _x =ZnO, SnO ₂ , In ₂ O ₃)	56
3.2.	Методы исследования	57
3.2.1.	Рентгеновская дифракция	57

3.2.2.	Низкотемпературная адсорбция азота	59
3.2.3.	Спектроскопия поглощения в видимом и УФ диапазоне	59
3.2.4.	Спектроскопия поглощения в ИК диапазоне	60
3.2.5.	Рентгенофлуоресцентный анализ	60
3.2.6.	Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой	60
3.2.7.	Электронная микроскопия	61
3.2.8.	Термический анализ	62
3.2.9.	Исследование фотопроводимости	62
3.2.10.	Исследование сенсорных свойств	62
4	Результаты и их обсуждение	66
4.1.	Физико-химические параметры синтезированных материалов	66
4.1.1.	Нанокристаллические оксиды металлов	66
4.1.2.	Полупроводниковые квантовые точки CdSe	71
4.1.3.	Наноконпозиты MO_x/QD_CdSe ($MO_x=ZnO, SnO_2, In_2O_3$)	74
4.2.	Влияние квантовых точек CdSe на фотопроводимость нанокристаллических оксидов ZnO, SnO ₂ , In ₂ O ₃	93
4.2.1.	Фотопроводимость при стационарном освещении	93
4.2.2.	Спектральная зависимость фотопроводимости	98
4.3.	Влияние КТ CdSe на взаимодействие нанокристаллических оксидов ZnO, SnO ₂ , In ₂ O ₃ с газовой фазой	104
4.3.1.	Взаимодействие сенсibilизированных оксидов металлов с O ₂	105
4.3.2.	Взаимодействие сенсibilизированных оксидов металлов с NO ₂	109
4.3.3.	Взаимодействие сенсibilизированных оксидов металлов с CO	125
5	Заключение	128
6	Выводы	130

Глава 1

Введение

Актуальность работы Обнаружение низких концентраций (на уровне миллионных объёмных долей) токсичных газов и паров в воздухе является одной из насущных задач мониторинга окружающей среды. Соответствующая чувствительность может быть достигнута, например, при анализе газовой пробы на современных масс-спектрометрах. Однако реальные задачи требуют, чтобы приборы для выявления токсичных газов в атмосфере удовлетворяли, по меньшей мере, следующим условиям: невысокая стоимость и простота конструкции, позволяющая массовое тиражирование; малая масса, для возможности лёгкого перемещения; невысокое энергопотребление, делающее возможным долгую работу от автономных источников энергии; экспрессность, позволяющая производить измерения с достаточной быстротой. Ясно, что такие дорогие и сложные приборы как масс-спектрометры с такими требованиями не совместимы. Поэтому много усилий направлено на создание портативных газоанализаторов. Большое распространение получили газоанализаторы, в которых чувствительным элементом является сенсор резистивного типа. Основу такого сенсора составляет слой полупроводникового оксида металла, изменяющий своё электрическое сопротивление в зависимости от состава атмосферы. Однако на пути к созданию миниатюрных автономных газоанализаторов на основе сенсоров резистивного типа стоит проблема, связанная с высоким энергопотреблением, поскольку в процессе детектирования газов необходимо поддерживать температуру чувствительного оксидного слоя на уровне нескольких сотен градусов Цельсия. К тому же электрический нагревательный элемент сенсора несёт потенциальную взрыво- и пожароопасность.

Одним из возможных способов, позволяющих избежать использование нагрева чувствительного слоя сенсора является замена теплового воздействия маломощным световым облучением [1]. К настоящему моменту в литературе накоплено большое количество сведений о применении такого подхода, причём в качестве подсветки используются в основном источники УФ излучения. Согласно опубликованным работам, воздействие УФ излучения на чувствительный металлоксидный слой позволяет активировать процессы детектирования газов и снизить рабочую температуру вплоть до комнатной. Несмотря на большое число накопленного фактического материала, в данном направлении ещё не до конца выработан

общий подход к описанию и объяснению процессов активации сенсорной чувствительности с помощью света.

В настоящей работе исследован новый тип материалов, обладающих газовой чувствительностью при комнатной температуре в условиях облучения светом видимого диапазона. Материалы представляют собой наноконпозиты на основе нанокристаллических оксидах металлов, на поверхности которых иммобилизованы полупроводниковые квантовые точки. При поглощении фотонов с энергией, существенно меньшей ширины запрещенной зоны оксида металла, в таких материалах происходят процессы генерации неравновесных носителей заряда и их переноса между квантовыми точками и оксидной матрицей. Роль источника неравновесных носителей заряда выполняют квантовые точки, которые поглощают свет, переходят в возбуждённое состояние и инжектируют фотовозбуждённые носители заряда в оксидную матрицу. Фотовозбуждение квантовых точек может быть вызвано квантами света, энергия которых соответствует видимому участку оптического спектра. Таким образом, квантовые точки выступают в качестве сенсбилизатора, т. е. обеспечивают фоточувствительность материала в том диапазоне длин волн, где сама оксидная матрица не поглощает излучение. В свете вышесказанного, крайне интересным представляется исследование сенсорных свойств таких сенсбилизированных материалов. Неравновесные фотогенерированные носители заряда в данных системах являются потенциальными участниками многих процессов, которые могут быть ответственны за формирование сенсорного сигнала. К моменту выполнения работы в литературе отсутствовали данные о подобных исследованиях.

Целью настоящей работы является выявление основных закономерностей во взаимодействии нанокристаллических оксидов металлов, сенсбилизированных квантовыми точками, с газовой фазой при комнатной температуре в условиях облучения светом видимого диапазона.

Для достижения поставленной цели в работе решали следующие **задачи**:

1. Определение условий получения наноконпозитных материалов на основе нанокристаллических ZnO, SnO₂ и In₂O₃, сенсбилизированных к видимому участку спектра квантовыми точками CdSe.
2. Определение состава и структуры синтезированных материалов и распределения в них компонентов.
3. Определение влияния квантовых точек CdSe на фотопроводимость и оптические свойства широкозонных оксидов металлов.
4. Определение влияния квантовых точек CdSe на взаимодействие широкозонных оксидов металлов с газовой фазой при активации видимым светом, установление взаимосвязи между сенсорными свойствами и физико-химическими характеристиками материалов.

Объектами исследования являются порошки и толстые плёнки нанокристаллических оксидов ZnO, SnO₂, In₂O₃, а также нанокompозитов на основе указанных оксидов и квантовых точек (КТ или QD, Quantum dots) CdSe.

Научная новизна В работе впервые синтезированы нанокompозитные сенсорные материалы на основе нанокристаллических ZnO, SnO₂, In₂O₃ и квантовых точек CdSe. Проведено систематическое исследование взаимосвязи между условиями синтеза, составом, фотоэлектрическими и газочувствительными свойствами нанокompозитов. Для нанокompозитов на основе In₂O₃ и ZnO впервые продемонстрирована корреляция между спектральной зависимостью фотопроводимости и оптического поглощения. Впервые показано, что нанокompозиты MO_x/QD_CdSe могут быть использованы для детектирования NO₂ в воздухе на уровне ПДК, при комнатной температуре и подсветке маломощным источником видимого излучения. Предложена модель формирования сенсорного сигнала, основанная на представлениях о взаимодействии фотовозбуждённых носителей заряда с хемосорбированными молекулами газов на поверхности оксидной матрицы.

Практическая значимость работы Создан лабораторный прототип газового сенсора, позволяющий детектировать NO₂ в воздухе на уровне ПДК при комнатной температуре и подсветке маломощным светодиодом видимого излучения ($\lambda_{\max} = 530$ нм). Потребление мощности светодиодом составило 1 мВт.

Достоверность результатов При определении состава, структуры и свойств материалов использован комплекс взаимодополняющих методов. Достоверность информации о величине сенсорного сигнала подтверждена многократными воспроизводимыми измерениями, проведёнными с использованием аттестованных газовых смесей. Исследования газочувствительных свойств каждого из нанокompозитов проводили не менее чем на 10–20 различных сенсорах.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Методика воспроизводимого синтеза нанокompозитных сенсорных материалов на основе нанокристаллических ZnO, SnO₂, In₂O₃ и квантовых точек CdSe.
2. Результаты комплексного исследования влияния квантовых точек CdSe на фотопроводимость нанокompозитов MO_x/QD_CdSe, MO_x=ZnO, SnO₂, In₂O₃.
3. Результаты комплексного исследования влияния квантовых точек CdSe на сенсорные свойства нанокompозитов MO_x/QD_CdSe, MO_x=ZnO, SnO₂, In₂O₃ к NO₂ при комнатной температуре и подсветке.

4. Модель формирования сенсорного отклика нанокompозитов MO_x/QD_CdSe ($MO_x = ZnO, SnO_2, In_2O_3$) по отношению к NO_2 в воздухе, при комнатной температуре и подсветке.

Личный вклад автора В основу диссертации положены результаты исследований, проведённых непосредственно автором в период 2012–2015 гг в лаборатории химии и физики полупроводниковых и сенсорных материалов Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова. Автором проведён критический анализ литературных данных, а также синтезированы все исследованные в настоящей работе образцы. Лично автором выполнено определение удельной площади поверхности порошков нанокристаллических оксидов; проведено исследование оптических свойств образцов в видимом и ИК диапазонах; определён состав нанокompозитов методом рентгенофлуоресцентного анализа; исследована стационарная фотопроводимость образцов и кинетика релаксации фотопроводимости; исследованы газочувствительные свойства образцов. Ряд инструментальных исследований выполнен при участии к. ф.-м. н. Дроздова К. А. (спектральная зависимость фотопроводимости нанокompозитов), к. х. н. Абакумова А.М. (электронная микроскопия), к. х. н. Филатовой Д. Г. (определение состава нанокompозитов методом ICP-MS), к. х. н. Козловского В. Ф. (рентгеновская дифракция), к. х. н. Шаталовой Т. Б. (термический анализ). В большинстве случаев автор лично проводил подготовку образцов к измерениям, а также самостоятельно анализировал и интерпретировал полученные данные.

Работа выполнена в рамках проектов РФФИ 12-03-00524а, 15-03-03026а; ГК № 11.519.11.6047 («Создание фото и газочувствительных нанокompозитов на основе нанокристаллических полупроводниковых оксидов, сенсibilизированных квантовыми точками A2B6»), совместного проекта с LG Electronics («Разработка прототипов сенсоров газов для детектирования газов в воздухе при комнатной температуре (без нагревания)»).

Апробация работы Основные результаты работы были представлены на 9 конференциях: «CIMTEC 2016 — 5th International Conference on Smart and multifunctional materials, structures and systems» (Италия, 2016); «9th Workshop on Semiconductor Gas Sensors», (Польша, 2015); «II Байкальский материаловедческий форум», (Россия, 2015); «4th GOSPEL Workshop on Gas sensors based on semiconducting metal oxides: basic understanding and applications», (Германия, 2015); «Ломоносов» (Москва, 2014–2015 г); II Всероссийская конференция «Экологобезопасные и ресурсо-сберегающие технологии и материалы» (Россия, 2014); IV конференция молодых учёных по общей и неорганической химии (ИОНХ РАН, Москва, 2014); «XII International Conference on Nanostructured Materials (NANO 2014)», (Москва, 2014); «CIMTEC 2014 — 6th Forum on New Materials» (Италия, 2014).

Публикации Результаты работы изложены в 5 статьях в рецензируемых научных журналах, а также тезисах 6 докладов на конференциях.

Объём и структура работы Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, выводов и списка литературы. Работа изложена на 138 страницах, содержит 89 рисунков, 7 таблиц, 121 ссылку на литературные источники.

Глава 2

Литературный обзор

Литературный обзор состоит из трёх разделов. В первом разделе рассмотрены общие принципы функционирования полупроводниковых газовых сенсоров и перспективы применения фотоактивации для улучшения рабочих параметров газовых сенсоров. Второй раздел посвящён обзору основных физико-химических свойств выбранных в качестве объектов исследования оксидов — SnO_2 , In_2O_3 и ZnO , включая данные по их фотопроводимости. В завершающем разделе кратко изложены основные свойства квантовых точек CdSe , механизм сенсбилизации оксидов металлов квантовыми точками и приведены известные к настоящему моменту сведения о влиянии квантовых точек на фотопроводимость широкозонных оксидов металлов.

2.1. Принципы работы газовых сенсоров резистивного типа

2.1.1. Механизм формирования сенсорной чувствительности полупроводниковых оксидов

Газовый сенсор резистивного типа — это чувствительный элемент, электрическое сопротивление (проводимость) которого способно обратимо изменяться в зависимости от состава газовой фазы. Хотя изменение проводимости под влиянием различной атмосферы является общим свойством полупроводников, практические аспекты использования этого явления для детектирования газов наталкиваются на определённые трудности, связанные с недостаточной чувствительностью и селективностью. В связи с этим появляется необходимость разработки специальных полупроводниковых материалов, характеристики которых — состав и структура — оптимизированы именно для детектирования газов [3].

Количественной мерой, характеризующей отклик сенсора, является сенсорный сигнал, который определяют как отношение сопротивления (проводимости) сенсора в присутствии газа к сопротивлению (проводимости) сенсора на воздухе [4]:

$$S = R_{gas}/R_{air} = G_{air}/G_{gas} \quad (2.1)$$

В случае, если в присутствии детектируемого газа сопротивление сенсора становится меньше, чем на воздухе, числитель и знаменатель в формуле (2.1) меняют местами, чтобы рассчитанные значения сенсорного сигнала с увеличением концентрации газа возрастали.

На рисунке 2.1 показан модельный отклик газового сенсора с чувствительным слоем из полупроводника n -типа на импульс газа-окислителя. В режиме ожидания сенсор имеет постоянное сопротивление R_0 . При подаче газа в момент времени τ_{on} в течение некоторого времени сопротивление сенсора возрастает, затем приходит к стационарному значению R_{sat} . При удалении газа-окислителя из атмосферы в момент τ_{off} сопротивление сенсора уменьшается и спустя некоторое время приходит к исходному значению R_0 . Величины $\tau_{resp} - \tau_{on}$ и $\tau_{rec} - \tau_{off}$ называются соответственно временем отклика и временем восстановления сенсора и являются его важными характеристиками. При изменении состава газовой фазы скорость изменения сопротивления велика в начальный период, затем, при приближении к стационарному (базовому) значению, резко снижается. Поэтому на практике часто пользуются величинами, составляющими, например, 90% от полного значения времени отклика и восстановления, которые обозначают соответственно $\tau_{resp,90\%}$ и $\tau_{rec,90\%}$. Времена $\tau_{resp,90\%} - \tau_{on}$ обычно в несколько раз меньше, чем $\tau_{resp} - \tau_{on}$, поэтому такой подход позволяет существенно повысить скорость сенсорных измерений, за счёт небольшого снижения сенсорного сигнала.

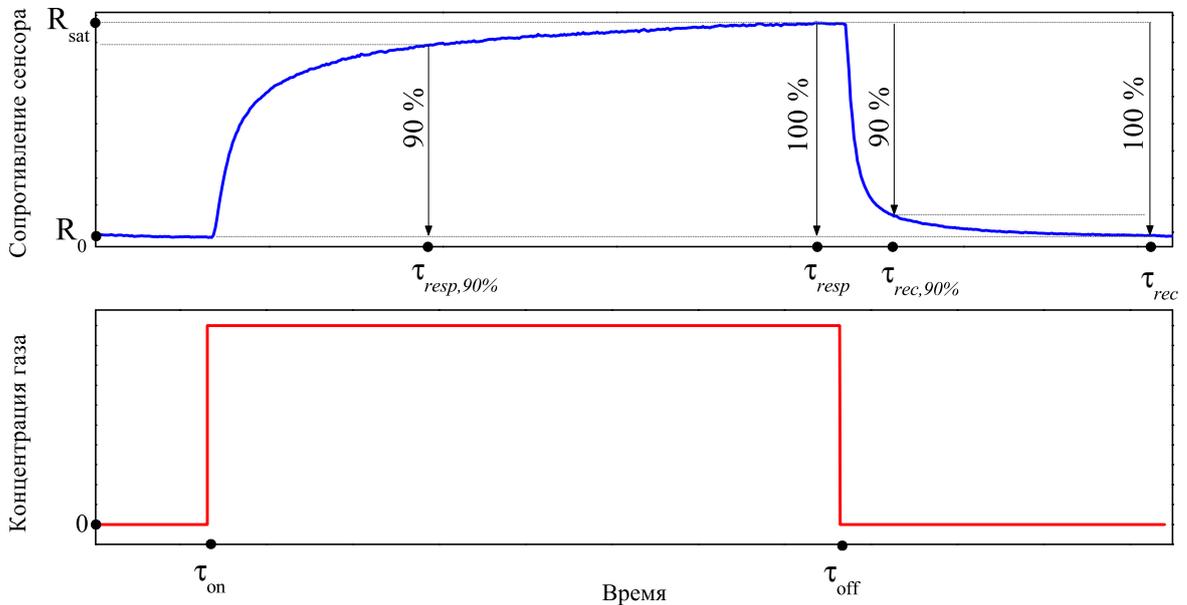


Рис. 2.1 Кинетика изменения сопротивления сенсора на основе полупроводника n -типа при подаче импульса газа-окислителя.

Зависимость величины сенсорного сигнала (сопротивления сенсора) от концентрации газа в некоторых случаях подчиняется степенному закону [5]

$$S \propto C_{gas}^x \quad (2.2)$$

и, соответственно, линеаризуется в билигарифмических координатах. Однако в общем случае необходимо построение калибровочной зависимости $S(C_{gas})$.

Принцип работы полупроводниковых газовых сенсоров состоит в зависимости их электрофизических свойств от концентрации молекул газа в воздухе. Адсорбция газов на полупроводниках может приводить к изменению их проводимости за счёт электронодонорных или электроноакцепторных свойств молекул газа. Направление изменения проводимости (т. е. её возрастание или понижение относительно исходного состояния) в этом случае определяется типом основных носителей заряда в полупроводнике.

Адсорбированные на поверхности полупроводника газы могут также участвовать в химических процессах на его поверхности, что влияет на проводимость сенсора.

Ниже мы рассмотрим механизмы формирования сенсорной чувствительности полупроводниковых оксидов n -типа проводимости по отношению к группам газов, обладающих выраженными электронодонорными или электроноакцепторными свойствами. В первую, более многочисленную группу, входят такие газы-восстановители как CO, H₂, NH₃, H₂S, углеводороды, пары спиртов, альдегидов, и др. Во вторую группу входят кислород и некоторые газы-окислители, такие как NO₂ и O₃. Количественной характеристикой окислительной способности газа служит величина сродства к электрону E_{aff} молекулы. Величины E_{aff} некоторых молекул для сравнения даны в таблице 2.1.

Известны две основные модели, описывающие возникновение сенсорного отклика полупроводниковых оксидов. Согласно первой из них, модели ионсорбции, наибольшее влияние на проводимость и сенсорные характеристики оказывают хемосорбированные на поверхности полупроводникового оксида атомарные и молекулярные ионы кислорода. Согласно второй модели, преимущественным фактором, определяющим изменение проводимости, являются кислородные вакансии, наличием которых обычно характеризуются полупроводниковые оксиды n -типа проводимости [6].

Рассмотрим более подробно модель ионсорбции. Сначала происходит процесс физической адсорбции молекул кислорода:



Далее процесс хемосорбции протекает с захватом электронов из зоны проводимости полупроводникового оксида:



При повышенных температурах ($> 150^\circ\text{C}$) возможна диссоциация молекул и образование других форм хемосорбированного кислорода:



Такие хемосорбированные частицы можно рассматривать как атомы примеси, формирующие локальные энергетические уровни в запрещённой зоне полупроводника [7].

Для экранирования возникающего на поверхности отрицательного заряда в приповерхностном слое полупроводника возникает область пространственного заряда, обеднённая электронами по сравнению с остальным объёмом кристалла. На зонной диаграмме это обозначается как «загиб» зон полупроводника вверх. Средняя длина, характеризующая глубину проникновения электрического поля в полупроводник при малых возмущениях (при условии плоских зон), называется длиной экранирования Дебая L_D [8, с. 18]:

$$L_D = \sqrt{\frac{\varepsilon\varepsilon_0 k_B T}{q^2(n+p)}} \quad (2.8)$$

где ε_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума, ε — статическая диэлектрическая проницаемость полупроводника, q — величина элементарного заряда, n и p — концентрации электронов и дырок соответственно. Эффективная ширина истощенного слоя при сильном искривлении зон вблизи поверхности определяется соотношением:

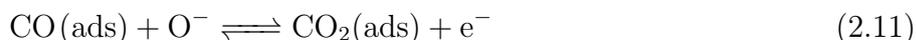
$$W_{eff} = L_D \sqrt{2(Y_S - 1)} \quad (2.9)$$

где $Y_S = qV_S/k_B T$ — высота потенциала на поверхности полупроводника, выраженная в безразмерных величинах [8, с. 27]. Для оксидов металлов при комнатной температуре W_{eff} имеет порядок нескольких единиц или десятков нанометров. Если размер кристаллитов оксида металла больше, чем длина экранирования Дебая, появляется возможность разделить вклады поверхности и объёма кристаллитов в проводимость. В этом случае высота барьера, возникающего на поверхности полупроводникового оксида, определяет поверхностную проводимость:

$$G = G_0 \exp\left(-\frac{qV_S}{k_B T}\right) \quad (2.10)$$

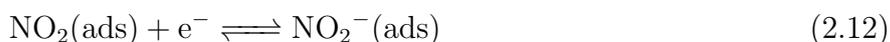
Таким образом поверхностная проводимость полупроводников контролируется потенциалом, возникающим на его поверхности из-за хемосорбции кислорода. Однако, при размере кристаллитов меньшем, чем длина экранирования Дебая, весь объем кристаллитов обеднён носителями заряда и потенциальный барьер на поверхности не возникает. Проводимость материала в этом случае зависит от количества хемосорбированного на его поверхности кислорода, которое напрямую влияет на концентрацию свободных носителей заряда.

При детектировании газов-восстановителей происходит их реакция с хемосорбированным кислородом, в результате чего концентрация хемосорбированного кислорода на поверхности полупроводникового оксида временно уменьшается и освободившиеся электроны возвращаются в зону проводимости, например:



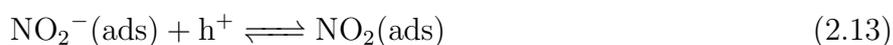
Таким образом, откликом полупроводника *n*-типа на газ-восстановитель является увеличение проводимости. Следует отметить, что активация окисления газов-восстановителей на поверхности полупроводниковых оксидов требует нагрева чувствительного металлоксидного слоя до температуры 200–400°C. Некоторые каталитические добавки, нанесённые на поверхность оксидных материалов, могут избирательно снижать температуру окисления определённых газов, тем самым повышая селективность сенсора [9; 10]. При удалении из атмосферы газа-восстановителя количество хемосорбированного кислорода на поверхности полупроводникового оксида самопроизвольно восстанавливается до значения, определяющего базовое сопротивление сенсора.

При детектировании газов-окислителей имеет место другой механизм. Взаимодействие газов-окислителей с поверхностью полупроводниковых оксидов происходит аналогичным образом, как и с кислородом, т. е. с захватом электронов проводимости:



Однако адсорбционное равновесие в большей степени смещено в сторону образования хемосорбированной формы. В результате, откликом полупроводника *n*-типа на газ-окислитель является снижение проводимости по сравнению с базовой проводимостью в воздухе. Следует отметить, что существенное снижение проводимости может быть достигнуто только на таких полупроводниках, кристаллические зёрна которых не находятся в состоянии полного обеднения носителями заряда, а имеют некоторый «запас» электронов проводимости.

Хемосорбция молекул газов-окислителей, вообще говоря, не требует нагрева для активации и протекает легко и при комнатной температуре. Однако обратный процесс — десорбция, ответственный за восстановление сопротивления сенсора к базовому значению, при комнатной температуре протекает очень медленно. Это обусловлено достаточно прочной связью, которую образуют хемосорбированные молекулы с поверхностью сенсора. Процесс десорбции ускоряется при нагреве, поскольку при термическом возбуждении в валентной зоне полупроводникового оксида образуется дополнительное число дырок, способных к рекомбинации с хемосорбированными молекулами газов окислителей, например:



В результате этого процесса образуется физически адсорбированная молекула NO_2 , которая в дальнейшем может легко быть удалена с поверхности [11].

Таблица 2.1 Энергии сродства к электрону для некоторых молекул [12].

Молекула	E_A , эВ	E_A , кДж/моль
O ₂	0.451 ± 0.007	43.5
O (атом)	1.46 ± 0.005	140.8
O ₃	2.1028 ± 0.0025	202.8
NO ₂	2.273 ± 0.005	219.2
NO	0.026 ± 0.005	2.5
N ₂ O	0.22 ± 0.1	21.2
SO ₂	1.107 ± 0.008	106.8
Cl ₂	2.38 ± 0.1	229.5

Таким образом, при детектировании как газов-окислителей, так и газов-восстановителей, для обеспечения обратимой работы сенсора необходим нагрев чувствительного слоя, хотя механизм возникновения сенсорного сигнала принципиально различается для этих двух групп газов. При этом универсальными функциями нагрева являются *активация реакций* на поверхности сенсора и *десорбция продуктов* этих реакций. Другая важная функция нагрева затрагивает техническую сторону детектирования газов металлоксидными газовыми сенсорами. Сопротивление таких нанокристаллических оксидов как SnO₂, ZnO, WO₃ на воздухе при комнатной температуре может иметь значение порядка 1–10 ГОм. Измерение сопротивления такого порядка связано необходимостью использования дорогих и громоздких приборов и происходит с высокой погрешностью. Нагрев же позволяет снизить сопротивление чувствительного слоя до значений, удобных для измерения. Изменение сопротивления сенсора при нагреве на воздухе складывается из различных факторов: термического возбуждения электронов в зону проводимости оксида металла и смещения адсорбционного равновесия, приводящее к изменению количества и преобладающей формы хемосорбированного кислорода.

2.1.2. Применение фотоактивации при детектировании газов сенсорами на основе полупроводниковых оксидов

Необходимость использования нагрева для работы газовых сенсоров резистивного типа влечёт за собой увеличенное энергопотребление. В первую очередь, это накладывает ограничение на использование сенсоров такого типа в автономных устройствах. Поэтому многие современные исследования направлены на создание сенсоров, энергопотребление которых минимизировано. Одним из методов решения проблемы является уменьшение физического размера чувствительного элемента сенсора. Другим, принципиально отличающимся подходом, является разработка материалов для газовых сенсоров, позволяющих детектировать газы без нагрева, т. е. при температуре вблизи комнатной.

Перспективным методом снижения рабочей температуры сенсора представляется замена нагрева световым облучением [13]. Для фотоактивации обычно использовали ультрафиолетовое излучение, энергии квантов которого достаточно для возбуждения межзонных переходов в широкозонных оксидах металлов [2; 14; 15]. Однако в ряде случаев наблюдалась активация сенсорного отклика и под действием излучения видимого диапазона [16–19], что само по себе является интересным фактом, поскольку длина волны излучения лежит в этом случае вне области поглощения широкозонных оксидов. Сообщается об фотоактивации сенсорного отклика как к газам-окислителям [2; 15], так к газам-восстановителям [14; 18–20].

Если при использовании газовых сенсоров с термической активацией рассматривают зависимость *проводимости* от состава газовой фазы, то при использовании фотоактивации можно сказать, что рассматривается зависимость *фотопроводимости* от состава газовой фазы. Обсудим в связи с этим основные вопросы, касающиеся фотопроводимости нанокристаллических оксидов металлов.

Под фотопроводимостью полупроводников понимают изменение их проводимости под действием электромагнитного излучения. Одной из основных причин увеличения проводимости полупроводников *n*-типа является внутренний фотоэффект, вследствие которого происходит возбуждение электронов из валентной зоны и с примесных уровней в зону проводимости. Возрастание концентрации носителей заряда Δn ведёт к увеличению проводимости материала:

$$\Delta\sigma = e\Delta n\mu \quad (2.14)$$

Здесь σ — удельная проводимость, n — концентрация электронов в полупроводнике и μ — их подвижность. При рассмотрении фотоэлектрических явлений в большинстве случаев полагают, что подвижность носителей заряда не изменяется [21].

Между спектральной зависимостью проводимости полупроводника и спектрами его оптического поглощения обычно наблюдается корреляция, которая отражает причинно-следственную связь между процессами поглощения света и возникновением дополнительного числа неравновесных носителей заряда.

Существенное влияние на характер изменения фотопроводимости полупроводников и её величину оказывает атмосфера, в которой проводятся измерения. Это влияние может быть обусловлено несколькими причинами. Одной из возможных причин является прямая фотоионизация хемосорбированных молекул [22, с. 378]. В результате этого процесса захваченный молекулой электрон возбуждается в зону проводимости полупроводника, а сама хемосорбированная молекула переходит в нейтральную, физически адсорбированную форму:



В другом случае поглощение света происходит полупроводником, в результате чего в нём появляются фотогенерированные носители заряда. Эти неравновесные носители заряда

способны смещать адсорбционное равновесие, установившееся в темновых условиях между молекулами, хемосорбированными на поверхности твёрдого тела и газовой фазой.

Собственное поглощение света полупроводниковыми оксидами приводит к образованию дырок в валентной зоне и электронов в зоне проводимости. Одному поглощенному фотону с энергией порядка ширины запрещённой зоны соответствует образование одной электронно-дырочной пары:



Фотогенерированная дырка способна вызывать десорбцию хемосорбированного кислорода:



В результате этого процесса молекула кислорода переходит в нейтральную физически адсорбированную форму, которая в дальнейшем может быть легко удалена с поверхности, а захваченный кислородом электрон возвращается в полупроводник. Особенностью такого процесса является то, что поглощение одного фотона фактически приводит к образованию в кристалле двух электронов [23, с. 256]. Таким образом, фотопроводимость оксидов металлов на воздухе, также как и их темновая проводимость, существенно контролируется процессами хемосорбции и десорбции кислорода.

Область пространственного заряда, возникающая вблизи поверхности полупроводника для экранирования избыточного отрицательного заряда хемосорбированных молекул O_2^- оказывает также значительное влияние на эффективность разделения фотовозбуждённых носителей заряда. Интенсивность излучения экспоненциально затухает в поглощающей среде:

$$I = I_0 \exp(-\alpha x) \quad (2.18)$$

где α — коэффициент поглощения. В случае оксидов металлов наибольшая часть излучения поглощается в приповерхностном слое глубиной от единиц до десятков нанометров, т. е. генерация носителей заряда фактически происходит в обеднённом слое. Фотовозбужденные носители заряда под действием градиента электрического поля подвергаются разделению: электроны поступают вглубь полупроводника, а дырки «выталкиваются» на его поверхность (рисунок 2.2).

2.1.3. Выбор материалов для газовых сенсоров

Выбор полупроводниковых материалов, которые наиболее целесообразно использовать в качестве чувствительных элементов газовых сенсоров, обусловлен несколькими причинами. Поскольку основной рабочей средой для таких сенсоров является воздух (со всеми

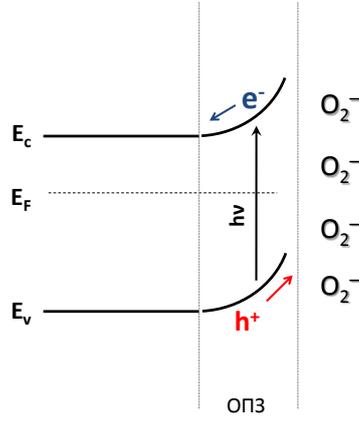


Рис. 2.2 Разделение фотовозбуждённых носителей заряда в слое истощения, образованного вблизи поверхности полупроводника n-типа.

возможными примесями), а детектирование газов происходит при нагревании, обязательным является требование стабильности полупроводников в данных условиях. Это должно выражаться в отсутствии химических и структурных превращений сенсорного материала в процессе его работы. Этому требованию, в частности, удовлетворяют полупроводниковые оксиды металлов.

Другое требование связано с тем, что материалы для газовых сенсоров должны проявлять высокую чувствительность своих электрофизических свойств к процессам, происходящим на их поверхности. В подразделе 2.1.1. мы отметили, что поверхностная проводимость полупроводников контролируется электростатическим барьером V_S (уравнение 2.10), высота которого зависит от величины заряда Q_s , возникающего на поверхности, и параметров материала [24]

$$V_S = \frac{Q_s^2}{2\epsilon\epsilon_0qn_b} \quad (2.19)$$

где n_b — концентрация электронов в объёме полупроводника. Таким образом, высота потенциального барьера при одинаковой величине заряда на поверхности для полупроводников будет различной. Для газовых сенсоров предпочтительной является ситуация, когда хемосорбция уже небольшого количества вещества вызывает значительные изменения в проводимости. Если предположить линейную связь между величиной потенциального барьера qV_S и разностью между работами выхода электрона из полупроводника Φ и из адсорбированной молекулы Φ_s

$$qV_S = X(\Phi - \Phi_s) \quad (2.20)$$

то коэффициент пропорциональности X в данном случае можно интерпретировать как чувствительность электрофизических свойств полупроводника к состоянию его поверхности [3]. Зависимость коэффициента X от разницы электроотрицательностей анионов и катионов

$\Delta\chi$, образующих бинарный полупроводник, показана на рисунке 2.3. Как видно, для ряда полупроводников эта зависимость приблизительно описывается S-образной кривой, причём большим значениям коэффициента X соответствует большая разница в электроотрицательности, что имеет место для полупроводников с выраженным ионным типом связи, в частности, широкозонных оксидов металлов.

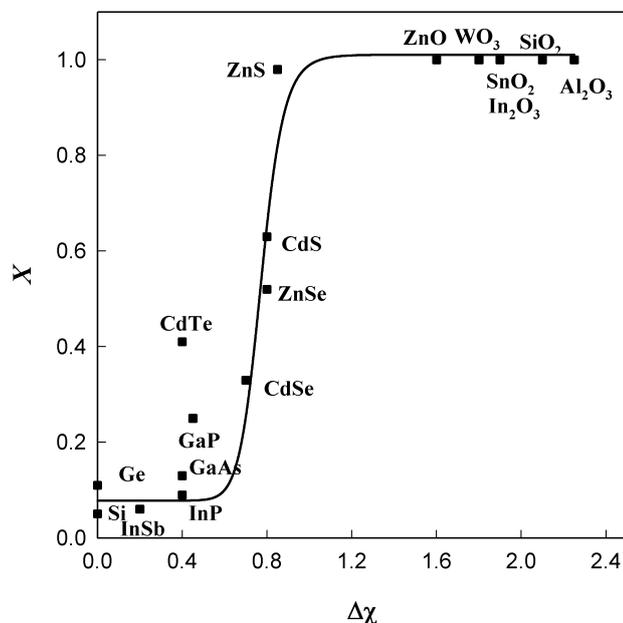


Рис. 2.3 Зависимость параметра X из уравнения (2.20), отражающего чувствительность электрофизических свойств полупроводника к происходящим на его поверхности процессам, от разницы в электроотрицательности катиона и аниона, образующих соответствующий бинарный полупроводник [25]

Очевидно также, что влияние поверхностных процессов на электрофизические свойства полупроводников становится более выраженным с увеличением удельной площади их поверхности (увеличением доли поверхностных атомов). Поэтому для сенсорных материалов важным также является возможность их получения и использования в высокодисперсном, нанокристаллическом состоянии.

Важным техническим требованием, о котором уже упоминалось в подразделе 2.1.1., является не слишком высокое электрическое сопротивление сенсорного материала. Таким образом, из круга рассмотрения материалов, пригодных для использования в качестве газовых сенсоров резистивного типа исключается TiO_2 , обладающий почти диэлектрическими свойствами.

Основными материалами, удовлетворяющими перечисленным требованиям, являются широкозонные проводящие оксиды металлов n -типа проводимости, такие как SnO_2 , ZnO , In_2O_3 , WO_3 . Широкозонные оксиды p -типа проводимости, такие как NiO , PdO и Co_3O_4 также могут применяться в качестве газовых сенсоров, однако их сенсорные свойства исследованы в меньшей степени.

2.2. Физико-химические характеристики полупроводниковых оксидов

2.2.1. Диаграмма состояния

2.2.1.1. Диаграмма состояния системы «Zn — O»

При экспериментальном исследовании системы «цинк — кислород» было обнаружено существование двух соединений: оксида цинка ZnO и пероксида ZnO₂ [26]. Пероксид нестабилен и разлагается на ZnO и O₂ при температуре выше 300°C. Оксид цинка не претерпевает разложения вплоть до температуры 900°C (рис. 2.4). Отдельно были исследованы фазовые равновесия вблизи стехиометрического состава ZnO [27]. Показано, что при повышении температуры область гомогенности фазы ZnO существенно расширяется в сторону увеличения содержания Zn (рис. 2.5).

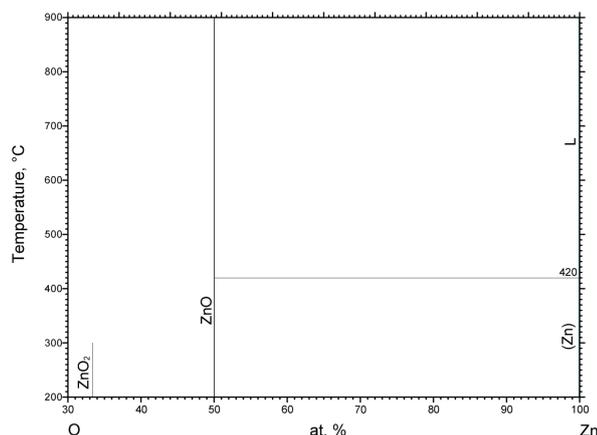


Рис. 2.4 Фазовая диаграмма системы Zn — O [26]

Термодинамически стабильной формой является ZnO со структурой вюрцита. Оксид цинка со структурой сфалерита может быть стабилизирован при росте на подложках с кубической структурой. При высоких давлениях может также быть получена модификация ZnO со структурой NaCl. Последние две модификации не являются термодинамически стабильными при стандартных условиях.

2.2.1.2. Диаграмма состояния системы «Sn — O»

При атмосферном давлении в данной системе существуют два соединения: диоксид SnO₂, имеющий структуру TiO₂ (рутил) и Sn₃O₄, в котором ионы олова находятся в смешанном валентном состоянии — Sn(II) и Sn(IV). Монооксид олова SnO со структурой типа PbO термодинамически неустойчив и диспропорционирует на Sn и SnO₂ при повышенной температуре. Помимо тетрагональной структуры диоксид олова образует также орторомбическую

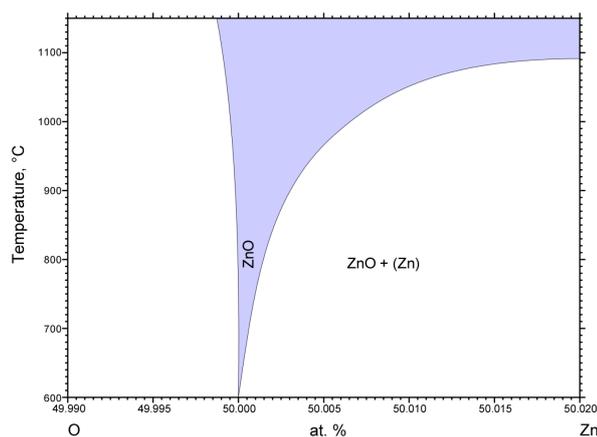


Рис. 2.5 Участок фазовой диаграммы вблизи стехиометрического состава ZnO [27]

фазу при повышенном давлении [28].

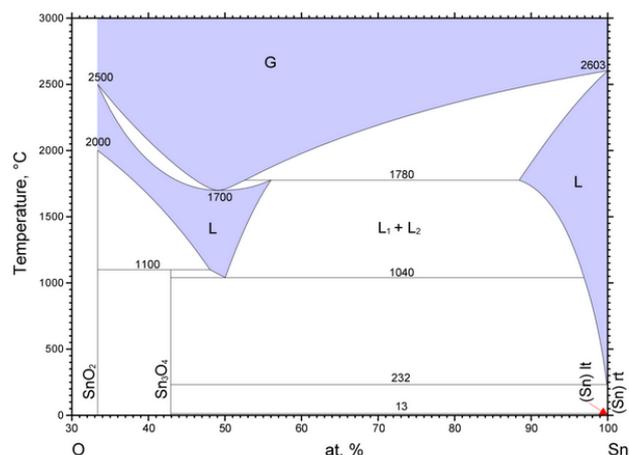


Рис. 2.6 Фазовая диаграмма системы Sn — O [28]

Область гомогенности SnO_2 исследована в интервале температур от 473 до 1373 К. Показано, что диоксид олова характеризуется узкой областью гомогенности, которая распространяется только в сторону недостатка кислорода [29]. Методом высокотемпературной термогравиметрии установлено, что величина отклонения состава $\text{SnO}_{2-\delta}$ от стехиометрии изменяется в диапазоне $10^{-2} - 10^{-3}$ ат.%. При температуре 990 К величина δ составляет 0.034.

2.2.1.3. Диаграмма состояния системы «In — O»

В системе «индий — кислород» известно одно соединение состава In_2O_3 . Подробные экспериментальные исследования фазовых равновесий до настоящего момента не опубликованы. Производилась оценка растворимости кислорода в жидком индии [30] и определение температуры плавления In_2O_3 [31]. Полученные данные были использованы для построения

расчётной фазовой диаграммы [32], которая показана на рисунке 2.7.

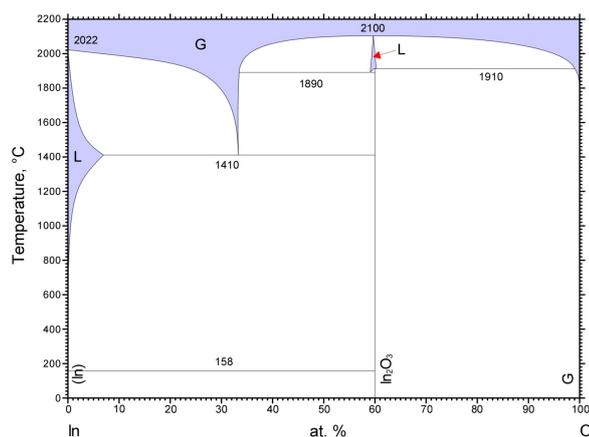


Рис. 2.7 Фазовая диаграмма системы $In - O$ [32]

Известны три полиморфные модификации оксида индия: две кубические фазы (пространственные группы $I2_2\bar{3}$ и $Ia\bar{3}$) и ромбоэдрическая (пространственная группа $R\bar{3}$). В литературе для данных фаз встречаются обозначения In_2O_3-I , In_2O_3-II и In_2O_3-III , соответственно. Наименее изучена фаза In_2O_3-I , а фаза In_2O_3-II напротив, является наиболее стабильной и достаточно хорошо исследованной. Фаза высокого давления In_2O_3-III до недавнего времени также была мало изучена вследствие трудности её получения. Однако в настоящее время опубликованы различные методы получения наночастиц In_2O_3-III , в том числе и гидротермальный [33].

2.2.2. Кристаллическая структура

2.2.2.1. Кристаллическая структура ZnO

Вюрцит имеет гексагональную элементарную ячейку (рисунок 2.8), пространственная группа $P6_3mc$. Определённые экспериментально различными авторами параметры ячейки имеют небольшой разброс: $a = 3.2475 \div 3.2501 \text{ \AA}$, $c = 5.2042 \div 5.2075 \text{ \AA}$. Кристаллическую структуру вюрцита можно представить как состоящую из двух взаимопроникающих гексагональных плотноупакованных подрешёток, в идеальном случае смещённых друг относительно друга вдоль оси c на расстояние $u = 3/8$, а отношение параметров решётки равно $c/a = \sqrt{8/3}$. В реальных кристаллах как c/a , так и u могут немного отличаться от приведённых [34].

Оксид цинка всегда содержит избыточное количество металла по отношению к кислороду. Данное отклонение от стехиометрии может быть обеспечено не только образованием кислородных вакансий, но и междуузельных атомов цинка. В ZnO со структурой вюрцита возможно образование вакансий кислорода, вакансий цинка, атомов цинка на месте кислорода, междуузельных атомов кислорода и двух типов междуузельных атомов цинка — в тетраэдрическом и октаэдрическом окружении [34]. Распространено мнение, что

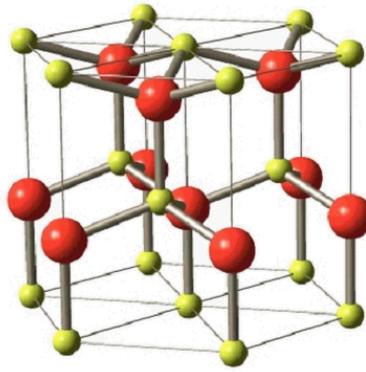


Рис. 2.8 Кристаллическая структура ZnO (вюрцит)

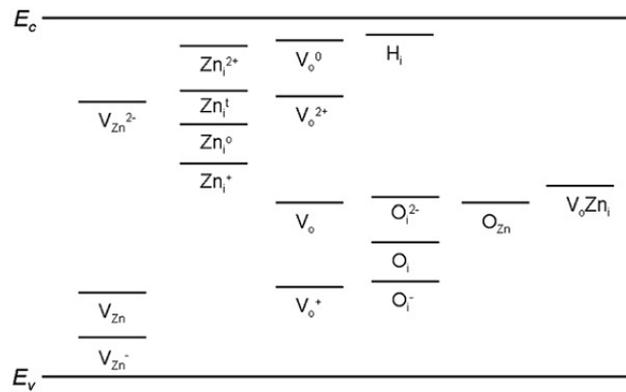


Рис. 2.9 Расчётные положения уровней дефектов в ZnO [38]

преимущественными дефектами в ZnO являются V_O и Zn_i , однако эта гипотеза пока не имеет достаточных доказательств. Некоторые расчёты подтверждают, что V_O и Zn_i в условиях избытка цинка имеют меньшую энергию образования по сравнению с другими возможными типами дефектов [35]. В литературе имеются расчётные положения уровней собственных дефектов в ZnO [36; 37]. Согласно этим расчётам, неионизированные вакансии кислорода скорее являются глубокими донорами, а уровни междоузельных атомов цинка лежат ближе к краю зоны проводимости. Данные о положении уровней, собранные авторами [38] из различных источников, приведены на диаграмме (рисунок 2.9).

2.2.2.2. Кристаллическая структура SnO₂

Диоксид олова (минерал касситерит) кристаллизуется в структурном типе рутила, пространственная группа $P4_2/mnm$ [39]. Элементарная ячейка тетрагональная, состоит из 6 атомов: 2 атомов олова и 4 атомов кислорода (рисунок 2.10). Каждый атом олова находится в центре правильного октаэдра, вершины которого составляют атомы кислорода, при этом каждый атом кислорода находится в окружении трёх атомов олова, находящихся на одинаковом расстоянии от атомов кислорода. Параметры элементарной ячейки $a = 4.7374(1) \text{ \AA}$ и $c = 3.1864(1) \text{ \AA}$ [40].

Исследования зависимости состава твёрдой фазы SnO₂ от равновесного давления

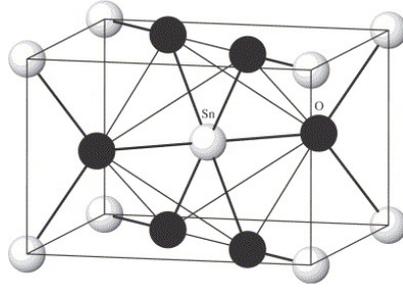
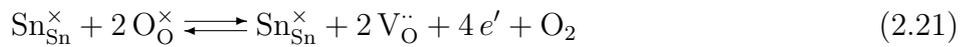


Рис. 2.10 Элементарная ячейка SnO_2

кислорода в интервале температур от 1223 до 1373 К свидетельствуют в пользу образования двукратно ионизированных вакансий кислорода $V_{\text{O}}^{\cdot\cdot}$.

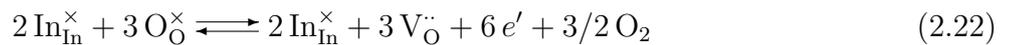


Преимущественное образование вакансий кислорода может также быть объяснено из кристаллохимических соображений. Плотноупакованная структура рутила затрудняет образование междоузельных дефектов. Вследствие высокой валентности и высокого координационного числа Sn^{+4} разупорядочение в подрешетке олова происходит лишь при высоких температурах [41].

2.2.2.3. Кристаллическая структура In_2O_3

Термодинамически стабильная при стандартных условиях модификация In_2O_3 -II кристаллизуется в структурном типе биксбиита (рисунок 2.11). Элементарная ячейка кубическая объёмноцентрированная, содержит 16 формульных единиц (80 атомов). Параметр $a = 10.117 \text{ \AA}$. В In_2O_3 со структурой биксбиита присутствуют два типа атомов индия — в октаэдрическом и тригонально-призматическом окружении атомов кислорода, и один тип атомов кислорода [42]. Для обоих типов атомов индия КЧ = 6, а для атомов кислорода — КЧ = 4. Структуру биксбиита можно рассматривать как производную от структуры флюорита, полученную удалением $1/4$ атомов кислорода и последовательным смещением атомных позиций [43].

Основным типом дефектов в In_2O_3 являются вакансии кислорода, образование которых может быть описано следующей схемой:



Поэтому оксид индия всегда содержит избыточное количество атомов металла и его состав отражает формула $\text{In}_2\text{O}_{3-x}$. Величина x при температуре 1400°C составляет примерно 0.01. Образование междоузельных атомов In, в принципе, возможно, но существенного влияния на проводимость они не оказывают. Не обнаружено также какого-либо упорядочения кислородных вакансий в структуре In_2O_3 [44].

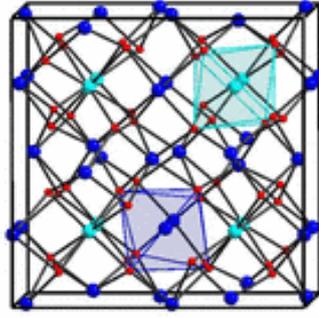


Рис. 2.11 Кристаллическая решётка In_2O_3 -II. Синим и голубым отмечены атомы In с различной координацией, красным — атомы O [42].

2.2.3. Оптические свойства

2.2.3.1. Оптические свойства ZnO

Оксид цинка обладает большой энергией связи экситона (в 2.4 раза больше, чем kT при комнатной температуре). Фактически это приводит к наложению спектра экситонного возбуждения на край фундаментального поглощения ZnO, что особенно проявляется при низких температурах. Наблюдаемый край поглощения при комнатной температуре лежит вблизи 380 нм, оптическая ширина запрещённой зоны составляет 3.4 эВ [45]. По другим данным край поглощения ZnO находится при 385 нм [46].

2.2.3.2. Оптические свойства SnO_2

Край фундаментального поглощения монокристаллов SnO_2 , исследованных в работе [47], был найден при 330–355 нм. Значительный размер полученных кристаллов позволил исследовать оптические свойства в различных кристаллографических направлениях. Так, поглощение света в направлении [001] соответствовало ширине запрещённой зоны 3.49 эВ, а направлениях [110] и [100] — 3.76 эВ.

В работе [48] было изучено оптическое поглощение тонких плёнок SnO_2 , полученных магнетронным распылением. Было сделано предположение о возникновении в спектре как прямых, так и непрямых переходов. Для прямых переходов были найдены значения 3.9 ÷ 4.5 эВ, для непрямых — 2.8 ÷ 3.2 эВ.

Для нанонитей SnO_2 была получена ширина запрещенной зоны 3.95–4.08 эВ [49]. Край поглощения нанокристаллического SnO_2 , полученного золь-гель методом (размер кристаллитов около 7 нм) находится вблизи 300 нм. Оптическая ширина запрещённой зоны, соответствующая прямым переходам, составляет 4.1 эВ [50]

2.2.3.3. Оптические свойства In_2O_3

Длинноволновый край поглощения монокристаллических образцов In_2O_3 находится вблизи 330 нм, а ширина запрещенной зоны, вычисленная из предположения прямых раз-

решённых переходов, составляет 3.75 эВ [51]. В большинстве исследований наблюдалось, что поглощение света в In_2O_3 начинается и при меньшей энергии квантов, примерно с 2.6–2.7 эВ. Таким образом спектр поглощения тонких плёнок и объёмных кристаллов In_2O_3 захватывает синюю область видимого спектра, что является причиной их слабого желтого цвета. Были попытки приписать это поглощение дефектам [52] или непрямым электронным переходам [53]. Согласно версии, основанной на исследовании зонной структуры In_2O_3 методом РФЭС (в том числе с угловым разрешением) и расчётах *ab initio*, прямые оптические переходы в Γ -точке зоны Бриллюэна разрешены с уровня, лежащего на 0.81 эВ ниже максимума валентной зоны, а слабое поглощение фотонов с энергией 2.7 эВ является результатом запрещённых прямых переходов в этой точке [43; 54].

Для плёнок нанокристаллического In_2O_3 , полученных золь-гель методом (размер кристаллитов 40-90 нм), край поглощения также наблюдается вблизи 350-370 нм [55]. Однако край поглощения нанокристаллических образцов In_2O_3 с размером кристаллитов от 7–8 до 18–20 нм существенно смещён в сторону больших длин волн. Рассчитанные значения запрещённой зоны в предположении прямых разрешённых переходов составляют 2.7–2.8 эВ, т.е. близки к фундаментальной ширине запрещенной зоны. Возможное объяснение этого факта состоит в том, что при уменьшении размера кристаллитов происходит снятие запрета электронных переходов за счёт нарушения локальной симметрии [56].

2.2.4. Зонная структура

2.2.4.1. Зонная структура ZnO

Зонная структура ZnO подвергалась интенсивному исследованию как теоретическими, так и экспериментальными методами [57]. Расчёты, проведённые в приближении локальной плотности (*local density approximation, LDA*) и обобщенного градиента (*general gradient approximation, GGA*), а также методом функционала плотности (*density functional theory, DFT*) дают малое (в сравнении с экспериментальным) значение фундаментальной ширины запрещённой зоны, порядка 0.7–0.9 эВ. По-видимому, это связано с недостаточным учётом отталкивания между $3d$ -орбиталями цинка и уровнями зоны проводимости, что приводит к значительной гибридизации Zn $3d$ и O $2p$ орбиталей [37]. Лучшее согласие с экспериментом имеют расчёты, проведённые методом псевдопотенциала с поправкой на самовзаимодействие (*self-interaction corrected pseudopotential, SIC-PP*) [58]. Из полученных данных следует, что в Γ -точке зоны Бриллюэна находится минимум зоны проводимости и максимум валентной зоны (рисунок 2.12), что делает возможным прямые электронные переходы. При этом максимум валентной зоны ZnO образован преимущественно из O $2p$ орбиталей, а состояния Zn $3d$ лежат примерно на 8.9 эВ глубже края валентной зоны.

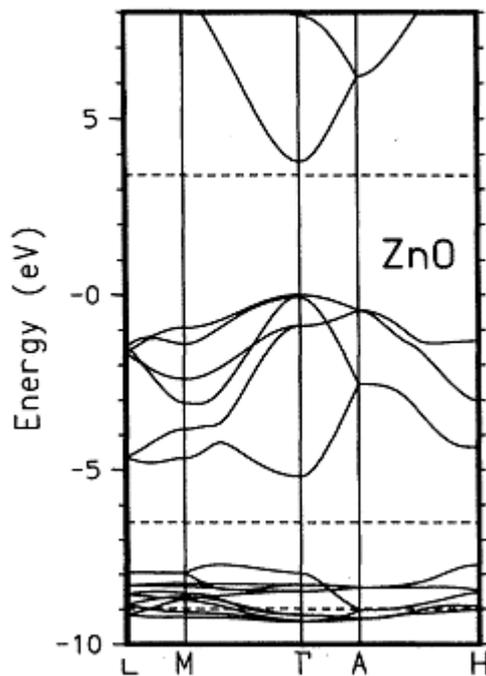


Рис. 2.12 Зонная структура ZnO [58]

2.2.4.2. Зонная структура SnO₂

Зонная структура SnO₂ со структурой рутила показана на рисунке 2.13. Расчёт зонной структуры проводили методом псевдопотенциала плоских волн [59; 60]. Согласно этим расчётам, зона проводимости имеет минимум в центре зоны Бриллюэна и ширина запрещённой зоны для прямых переходов составляет 3.66 эВ. Этот минимум сформирован, главным образом, из Sn 5s орбиталей. Других минимумов зоны проводимости, существование которых могло бы приводить к непрямым переходам, в зонной структуре не обнаружено.

Край валентной зоны SnO₂ имеет практически одинаковую энергию во всех точках зоны Бриллюэна. Валентная зона образована преимущественно из O 2p состояний, смешанных с s- и p-состояниями олова. Ионность связи в SnO₂ составляет примерно 60%. Состояния O 2s и Sn 4d лежат по энергии ниже края валентной зоны на 16 эВ и не вносят существенного вклада в образование связей.

2.2.4.3. Зонная структура In₂O₃

Зонная структура In₂O₃ показана на рисунке 2.14. Зона проводимости имеет главный минимум в Γ-точке зоны Бриллюэна. Валентная зона не имеет выраженных максимумов и во всех точках зоны Бриллюэна характеризуется близкими значениями энергии. В силу этого наиболее вероятными являются прямые оптические переходы. Фундаментальная ширина запрещённой зоны в Γ-точке составляет 2.9 эВ.

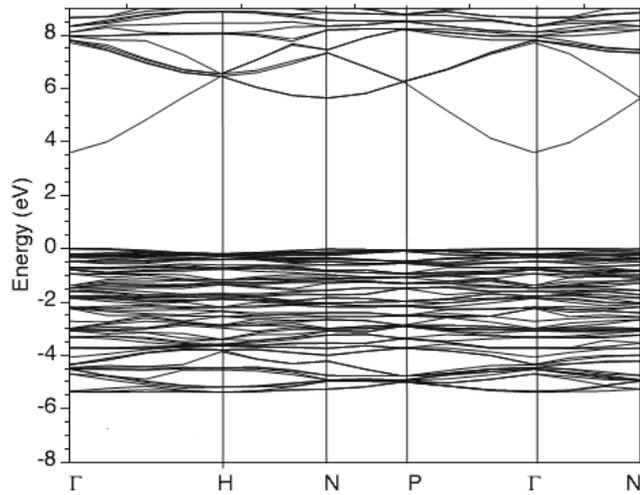


Рис. 2.13 Зонная структура SnO₂ [59]

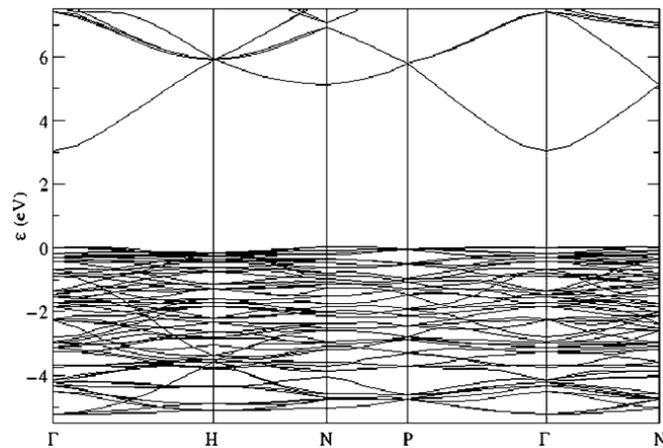


Рис. 2.14 Зонная структура In₂O₃ [59]

2.2.5. Электропроводность ZnO, SnO₂, In₂O₃

Оксид цинка является полупроводником *n*-типа [46]. Наиболее высокая концентрация и подвижность носителей заряда при комнатной температуре в монокристаллах ZnO составили $6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ и $205 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, соответственно.

Электропроводность монокристаллов, синтезированных в работе [47], зависела от условий роста. Были получены образцы, проявляющие свойства диэлектриков и полупроводников *n*-типа с концентрацией носителей заряда $3 \cdot 10^{17} - 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и подвижностью $125 - 200 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

Оксид индия характеризуется высокой электропроводностью, которая наблюдается как для моно-, так и для поликристаллических образцов. Высокая проводимость обусловлена большой концентрацией носителей заряда, образующихся вследствие разупорядочения кристаллической решётки по уравнению (2.22). Для монокристаллических образцов *n*-типа проводимости, исследованных в работе [61], были получены значения порядка $5 - 50 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при комнатной температуре на воздухе. В этой же работе была исследована температурная

зависимость проводимости в широком интервале температур, которая ведёт себя нетипичным для полупроводников образом: в интервале от -183°C проводимость увеличивается, достигает максимума при -110°C и в дальнейшем с ростом температуры уменьшается. Падение проводимости наблюдается до температуры примерно 1000°C , после чего следует резкий экспоненциальный рост, характеризующийся энергией активации порядка 1.55 эВ.

2.2.6. Фотопроводимость

2.2.6.1. Фотопроводимость ZnO

Спектральная зависимость фотопроводимости монокристаллов ZnO при температуре 300 и 78 К была исследована в работе [62]. Начало возрастания фотопроводимости было отмечено при энергии фотонов возбуждающего излучения 3.1 эВ, а при 3.3 эВ фотопроводимость достигала максимального значения и не снижалась при увеличении энергии фотонов до 3.8 эВ. Таким образом, край возрастания фотопроводимости совпадает с краем поглощения ZnO. В диапазоне 3.1–0.31 эВ при комнатной температуре проводимость монокристаллов не изменялась, однако при 78 К слабое возрастание фотопроводимости было отмечено при 1.2 и 0.4 эВ.

В работе [23] представлены спектры фотопроводимости поликристаллических плёнок ZnO, полученные при комнатной температуре в вакууме и в кислороде. В обоих случаях фотопроводимость плёнок начинает возрастать с 600 нм, а резкий рост в коротковолновой области наблюдается примерно с 450 нм. Спектры фотопроводимости имеют подобную форму, однако в кислороде изменение проводимости было в 2 раза выше по абсолютному значению, чем в вакууме. В данной работе возникновение фотопроводимости в длинноволновой области объясняется ионизацией хемосорбированных молекул O_2 излучением, в результате чего электроны с локальных уровней, соответствующих этим адсорбированным молекулам, напрямую возбуждаются в зону проводимости ZnO.

В работе [63] получена спектральная зависимость фотопроводимости индивидуальных нанопроволок ZnO (рисунок 2.15). Плавное возрастание фотопроводимости начинается примерно с 650 нм, а резкий скачок фотопроводимости происходит вблизи 400 нм, что соответствует краю поглощения ZnO. В данной работе также был исследован эффект атмосферы на фотопроводимость ZnO. Вид кривых нарастания фотопроводимости, полученных при комнатной температуре в вакууме и на воздухе (рисунок 2.16) имеет принципиальное различие. На воздухе фотопроводимость достаточно быстро приходит к стационарному состоянию, обусловленному равенством скоростей адсорбции и десорбции кислорода с поверхности (уравнения 2.4 и 2.17). В вакууме при этом наблюдается непрерывное возрастание фотопроводимости, которая не выходит на постоянное значение даже в течение нескольких дней облучения. Значительный и непрекращающийся рост фотопроводимости в вакууме, по мнению авторов данной работы, может быть связан не только с непрерывной фотодесорбцией кислорода с поверхности, но также и с фоторазложением ZnO, которое

может приводить к образованию дополнительного числа кислородных вакансий, являющихся донорами. Исследование облучённых в течение длительного времени образцов методом РФЭС показало незначительное (около 0.3 эВ) смещение линии $Zn2p_{3/2}$ в сторону меньших энергий относительно необлучённого образца, что может подтверждать предположение о фотолизе.

Аналогичную приведённой на рисунке 2.15 картину спада и нарастания фотопроводимости на воздухе и в вакууме наблюдали для монокристаллов [62] и поликристаллических плёнок ZnO [64]. Авторами [64] также исследована скорость спада фотопроводимости в атмосфере различных газов — воздуха, кислорода, водорода и азота. Максимальная скорость спада фотопроводимости наблюдалась в атмосфере чистого кислорода, а в азоте фотопроводимость вела себя практически так же, как и в вакууме.

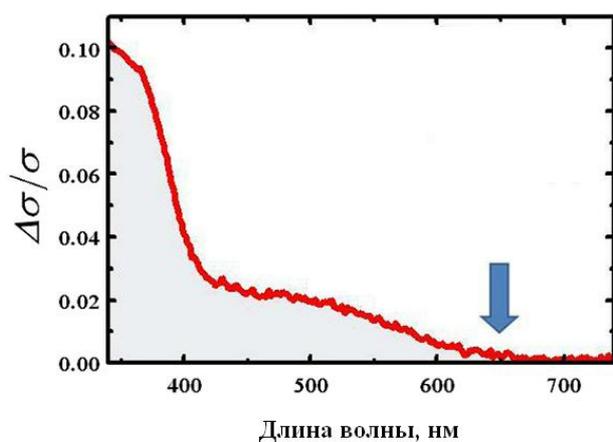


Рис. 2.15 Спектральная зависимость фотопроводимости отдельной нанопроволоки ZnO на воздухе. [63]

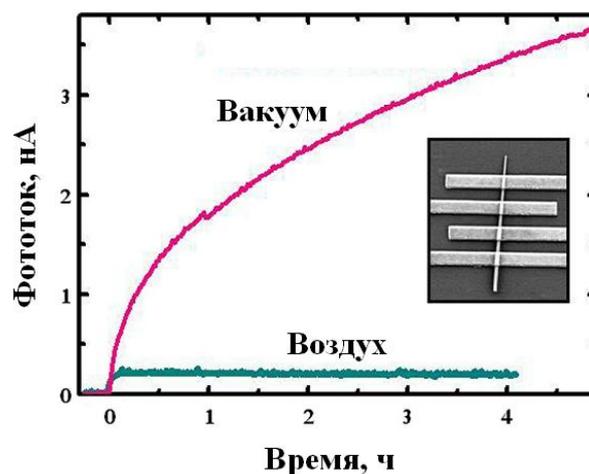


Рис. 2.16 Кинетика нарастания фотопроводимости отдельной нанопроволоки ZnO на воздухе и в вакууме. [63]

Возникновение фотопроводимости в более длинноволновой области относительно края поглощения ZnO было отмечено в работе [65], в которой исследовали нанокристаллические плёнки толщиной около 150 нм, полученные золь-гель методом, с темновой электропроводностью порядка $4 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Измерения проводили при 50°C на воздухе, а в качестве источников излучения использовали набор светодиодов с λ_{max} от 395 до 940 нм. При облучении светодиодами с $\lambda_{\text{max}} = 500$ и 520 нм проводимость плёнок возрастала в среднем на порядок. Фотопроводимость увеличивается при использовании более коротковолновых светодиодов, достигая значения $4 \cdot 10^{-1} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 395 нм.

2.2.6.2. Фотопроводимость SnO_2

Фотопроводимость монокристаллов SnO_2 при комнатной температуре была исследована на образцах, выращенных методом высокотемпературного гидролиза SnCl_4 [66]. Только образцы с удельным сопротивлением $>10^4 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ проявляли чувствительность к свету. Время

нарастания и спада фотопроводимости под воздействием излучения ртутной лампы в таких кристаллах составило несколько секунд. Эксперименты выявили зависимость скорости спада фотопроводимости от состава атмосферы, в которой проводились измерения. В аргоне, азоте и вакууме фотопроводимость спадала практически с одинаковой скоростью и не зависела от давления газов. Введение в измерительную ячейку кислорода или паров воды сильно ускоряло спад фотопроводимости. Напротив, при введении в ячейку водорода проводимость облучённого образца немного увеличивалась.

В работе также была получена зависимость относительного изменения сопротивления образцов под воздействием излучения $\Delta R/R_{dark}$ от давления кислорода p_{O_2} в ячейке. Видно, что с увеличением давления кислорода относительный фотоотклик возрастает (рисунок 2.17). Пропорциональная связь наблюдается между $\Delta R/R_{dark}$ и логарифмом величины, обратной давлению кислорода в ячейке:

$$\frac{\Delta R}{R_{dark}} \sim \ln \left(\frac{1}{p_{O_2}} \right) \quad (2.23)$$

Спектральное распределение фотопроводимости имеет максимум при 370 нм, однако возрастание фотопроводимости наблюдается с ~ 440 нм. Максимум фотопроводимости отвечает краю поглощения кристаллов SnO_2 , который также был определён в данной работе.

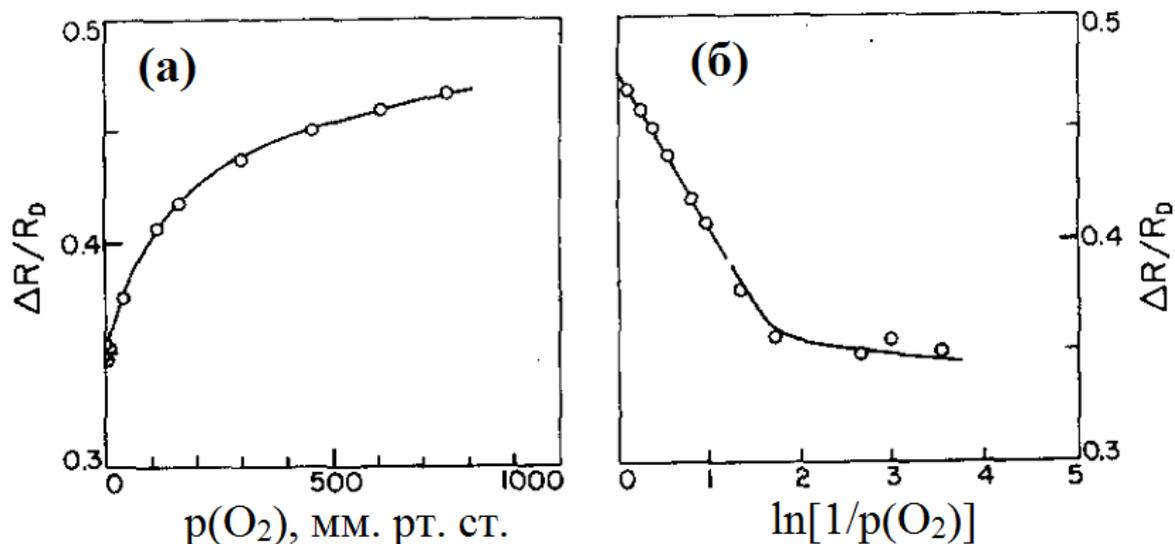


Рис. 2.17 Зависимость относительного фотоотклика $\Delta R/R_{dark}$ монокристаллов SnO_2 от давления кислорода в ячейке, построенная относительно p_{O_2} (а) и $\ln(1/p_{O_2})$ (б) [66]

Фотопроводимость нанокристаллического SnO_2 , полученного золь-гель методом (средний размер кристаллитов 5 нм), изучена в работах [50; 67]. Отмечено, что край возрастания фотопроводимости находится при 300–350 нм. В длинноволновой (видимой) области спектра возрастания фотопроводимости не происходило.

Авторами [49] исследована проводимость нановолокон SnO_2 , полученных методом электроспиннинга, в вакууме и на воздухе при длине волны возбуждающего излучения 254 нм. Кинетика возрастания и спада фотопроводимости аналогична рассмотренной в

подразделе 2.2.6.1. для оксида цинка. На воздухе фотопроводимость через ~ 200 с выходила на стационарное значение, а в вакууме наблюдался непрерывный рост в течение 12 ч. На воздухе фотопроводимость образцов в 1.31–1.58 раз превышала темновое значение. Времена нарастания и спада фотопроводимости (90% от полного значения) составили 76–96 и 71–111 с, соответственно.

В работе [13] исследована фотопроводимость индивидуальных нанонитей SnO_2 на воздухе и в присутствии NO_2 . Показано, что NO_2 в небольших концентрациях (единицы ppm) сильно снижает проводимость SnO_2 . Интересной является иллюстрация эквивалентности действия нагрева до 175°C и облучения УФ светом, что в обоих случаях приводит к восстановлению сопротивления сенсора к базовому значению. Авторами также предложена количественная модель, описывающая сенсорный отклик образцов.

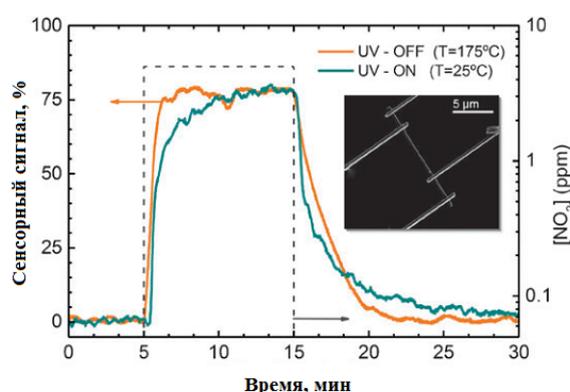


Рис. 2.18 Сравнение сенсорного отклика нанонити SnO_2 при 175°C в темновых условиях и при комнатной температуре при воздействии УФ излучения ($E = 3.67$ эВ) [13]

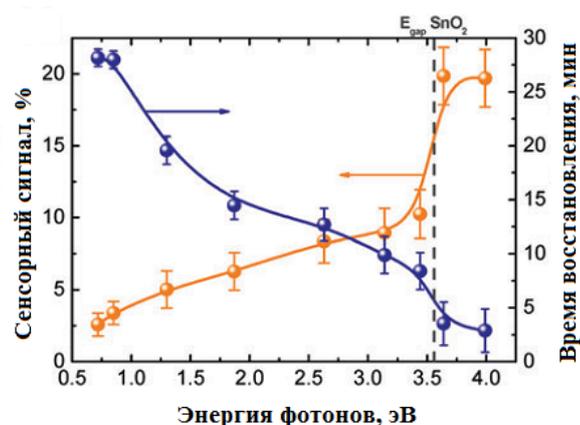


Рис. 2.19 Зависимость сенсорного отклика к NO_2 и времени восстановления сопротивления нанонити SnO_2 от энергии возбуждающего излучения. Все исследования выполнены при равном потоке фотонов ($3 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-2} \text{ с}^{-1}$) [13].

2.2.6.3. Фотопроводимость In_2O_3

Фотопроводимость нанокристаллических плёнок In_2O_3 (размер кристаллитов 7–8, 12–13 и 18–20 нм) исследована в работе [56]. Под воздействием излучения светодиода с $\lambda_{\text{max}} = 380$ нм проводимость образцов возрастала на 2–4 порядка. Спад фотопроводимости на воздухе после облучения светодиодом описывается растянутой экспонентой:

$$\Delta\sigma/\sigma = \exp[(-t/\tau)^\beta] \quad (2.24)$$

с параметрами $\beta = 0.55 \div 0.63$ и $\tau = 1.0 \div 5,8$ ч. Также было отмечено, что спад фотопроводимости в вакууме происходит гораздо медленнее, чем на воздухе (рисунок 2.20).

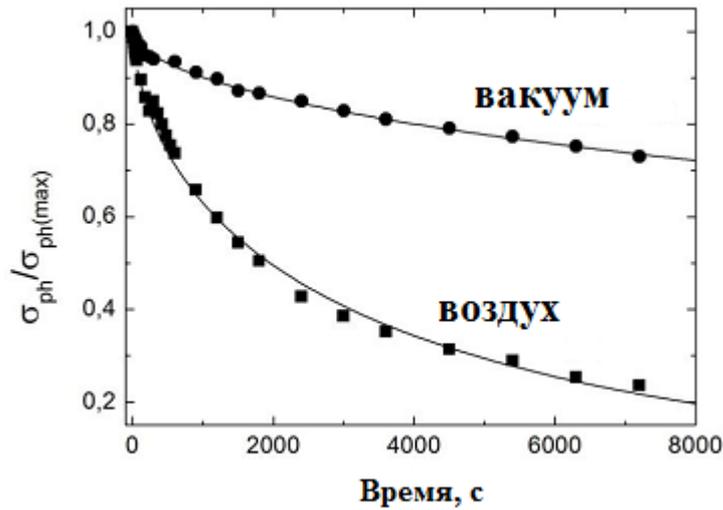


Рис. 2.20 Спад фотопроводимости нанокристаллического In_2O_3 с размером кристаллитов 7–8 нм в вакууме и на воздухе [56]. Линии соответствуют аппроксимации по уравнению (2.24)

На этих же образцах — нанокристаллических плёнках In_2O_3 с размером кристаллитов 7–8, 12–13 и 18–20 нм, была исследована спектральная зависимость фотопроводимости при комнатной температуре. Фотопроводимость всех трёх образцов начинает возрастать при энергии квантов излучения 2.7–2.8 эВ, при 3.0–3.2 эВ достигает максимума, а при большей энергии квантов фотопроводимость уменьшается. Также отмечено, что отношение фотопроводимости к своему максимальному значению уменьшается с ростом размера кристаллитов. Такое поведение объясняется снижением относительного изменения концентрации электронов проводимости при облучении образцов с увеличением размера кристаллитов [56].

В работе [68] при облучении плёнок поликристаллического In_2O_3 (темновое сопротивление 2.5 Ом·см) мощным ультрафиолетовым светодиодом ($\lambda = 380$ нм, $P = 225$ мВт·см⁻²) наблюдали увеличение их проводимости на два порядка. В отсутствие источника излучения спад проводимости образца происходил крайне медленно. При облучении зелёным и красным светодиодом изменение проводимости обнаружено не было. В вакууме спад фотопроводимости описывался растянутой экспоненциальной функцией, аналогичной уравнению (2.24) с параметрами $\beta = 0,51$ и $\tau = 10$ ч при комнатной температуре. Спад фотопроводимости на воздухе был описан логарифмическим уравнением:

$$\Delta\sigma/\sigma = A - B \ln(t/\tau) \quad (2.25)$$

Установлено, что до облучения оптическая ширина запрещённой зоны плёнок In_2O_3 составляла 3.2 эВ, после облучения (в высокопроводящем состоянии) — 3.31 эВ. По мнению авторов, возможная причина изменения ширины запрещённой зоны состоит в эффекте Бурштейна-Мосса.

Интересные и обширные данные получены при изучении влияния температуры и атмосферы на фотопроводимость нанокристаллических плёнок (средний размер кристал-

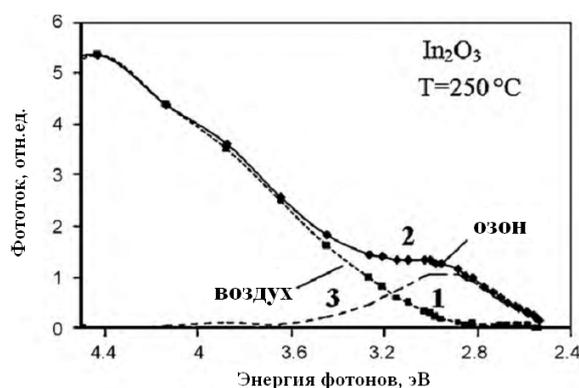


Рис. 2.21 Спектральная зависимость фотопроводимости In_2O_3 при 250°C в атмосфере влажного воздуха (1), в воздухе с 1 ppm озона (2), и разностная кривая (3) [69].

литов 30–40 нм) и эпитаксиальных слоёв (толщина 120 нм) In_2O_3 [69]. Стационарную фотопроводимость исследовали при облучении светом с энергией больше ширины запрещенной зоны In_2O_3 ($\lambda = 300$ нм, 4.13 эВ). Спектральную зависимость фотопроводимости образцов исследовали в интервале длин волн 260–500 нм. Для изучения эффекта атмосферы использовали сухой воздух, влажный воздух, азот, воздух с 1000 ppm H_2 и воздух, содержащий 1 ppm O_3 . Температуру варьировали в диапазоне $20 - 500^\circ\text{C}$. В работе использовали источник излучения с калиброванными характеристиками, что позволило рассчитать квантовую эффективность фотопроводимости. В предположении, что рекомбинация фотовозбужденных носителей заряда (электронов и дырок) происходит только между собой и в объёме In_2O_3 , увеличение числа носителей заряда Δn для эпитаксиальных плёнок под воздействием света заданной интенсивности должно быть порядка $10^{11} - 10^{13} \text{ см}^{-3}$, однако значения Δn , рассчитанные из эксперимента, составляют порядка $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Такое расхождение, по мнению авторов, может быть причиной большого вклада в фотопроводимость электронов, освобожденных в результате рекомбинации хемосорбированного кислорода с фотогенерированными дырками (уравнение 2.17). Роль хемосорбированного кислорода заключается в создании градиента электрического поля, возникающего вследствие обеднения поверхности нанокристаллов In_2O_3 электронами по сравнению с объёмом. Под воздействием этого градиента фотогенерированные дырки «выталкиваются» на поверхность полупроводникового оксида, где в высокой эффективности рекомбинируют с хемосорбированным кислородом, а рекомбинация фотовозбуждённых дырок с электронами тем самым оказывается подавлена. Кроме того отмечается, что фотоотклик возрастает в атмосфере влажного воздуха и уменьшается в сухом воздухе и после отжига образцов. Подобное поведение может быть связано с эффективным захватом дырок адсорбированными молекулами воды:



Установлено, что зависимость фотопроводимости на воздухе от интенсивности света подчиняется степенному закону с показателем степени $\sim 0.6-0.7$.

Спектральная зависимость фотопроводимости измерена в основном при повышенных температурах. При 250°C фотопроводимость In_2O_3 во влажном воздухе начинает монотонно возрастать от 2.8 эВ, в то время как в атмосфере воздуха, содержащего озон, фотоотклик появляется при меньших энергиях излучения и при 2.9 эВ имеет чётко выраженный максимум. По-видимому, появление локального максимума фотопроводимости свидетельствует об образовании в результате адсорбции озона уровней, лежащих на 0.5 эВ ниже дна зоны проводимости.

2.3. Сенсбилизация оксидов металлов полупроводниковыми квантовыми точками

2.3.1. Общие сведения о сенсбилизации полупроводников

Под сенсбилизацией полупроводников понимают направленное изменение их состава и структуры с целью достижения необходимых оптических и фотохимических свойств. Практическую значимость имеет, например, очувствление широкозонных полупроводников, поглощающих свет в ультрафиолетовом диапазоне, к видимому и ближнему ИК участку солнечного спектра. Спектральный диапазон проявления фотоактивных свойств сенсбилизированного материала может быть как широким, охватывающим значительную часть спектра, так и узким, сосредоточенным на определённых участках спектра.

Сенсбилизированные материалы были впервые использованы для нужд галогенид-серебряной фотографии [70], в дальнейшем спектральная сенсбилизация полупроводников получила развитие в связи с разработкой материалов для преобразования солнечной энергии в электрическую [71; 72], материалов для фотокатализа [73; 74], детекторов излучения [75; 76].

Можно выделить три подхода к сенсбилизации широкозонных полупроводников:

1. Сенсбилизация красителями, полупроводниковыми наночастицами и углеродными наноматериалами (графен, фуллерены) [77]. В данном случае сенсбилизаторы (отдельные молекулы, нанокластеры) иммобилизованы на поверхности полупроводника. Основным механизмом сенсбилизации состоит в переносе (инжекции) носителей заряда от фотовозбуждённого сенсбилизатора в полупроводниковую матрицу. Фотовозбуждённые носители заряда, образовавшиеся в результате этого процесса, могут принимать участие в окислительно-восстановительных реакциях на поверхности полупроводников.
2. Использование эффекта плазмонного резонанса. Под плазмонным резонансом понимают явление коллективной осцилляции валентных электронов относительного атомного остова, совпадающее по частоте с внешним излучением. Наиболее упоминаемым

типом сенсibilизаторов, проявляющим эффект плазмонного резонанса в зелёной области видимого спектра, в которой интенсивность солнечного излучения наиболее высока (рисунок 2.22), являются наночастицы благородных металлов, в частности золота, которые обладают большим коэффициентом экстинкции и высокой стабильностью. Механизм сенсibilизации в данном случае не однозначен и может быть обусловлен различными эффектами [78]:

- (a) Прямая инжекция электронов, возбужденных на более высокие энергетические уровни, в зону проводимости полупроводникового оксида.
- (b) Увеличение скорости образования электрон-дырочных пар в полупроводнике под воздействием сильного и неоднородного электрического поля, возникающего вблизи наночастиц металла вследствие эффекта плазмонного резонанса.
- (c) Увеличение оптического пути света благодаря многократному рассеянию на плазмонных наночастицах.
- (d) Локальное выделение тепла плазмонными наночастицами.

3. Сенсibilизация путём допирования полупроводников с целью создания примесных уровней в запрещённой зоне, а также создания твёрдых растворов полупроводников для плавного регулирования ширины запрещённой зоны [77; 79; 80].

На практике одновременно могут применяться несколько перечисленных подходов, при этом их совместное действие может быть синергетическим [82].

В настоящей работе мы сосредоточим внимание на сенсibilизации оксидов металлов полупроводниковыми квантовыми точками (КТ). Основной механизм сенсibilизации в данном случае, как отмечалось выше, обусловлен фотоиндуцированным переносом носителей заряда между оксидом металла и КТ. Квантовые точки являются достаточно новым типом сенсibilизаторов, и некоторые аспекты их применения ещё недостаточно изучены.

2.3.2. Полупроводниковые квантовые точки

2.3.2.1. Электронное строение и оптические свойства квантовых точек

Квантовыми точками называют кристаллы полупроводников, движение носителей заряда в которых ограничено во всех трёх направлениях. Такое ограничение достигается для отдельных кристаллов, размеры которых составляют единицы нанометров, с числом атомов порядка 10^2 – 10^3 . Мерой, характеризующей переход нанокристалла полупроводника в режим квантового ограничения, является боровский радиус экситона a_B :

$$a_B = a_0 \varepsilon m_0 \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) \quad (2.28)$$

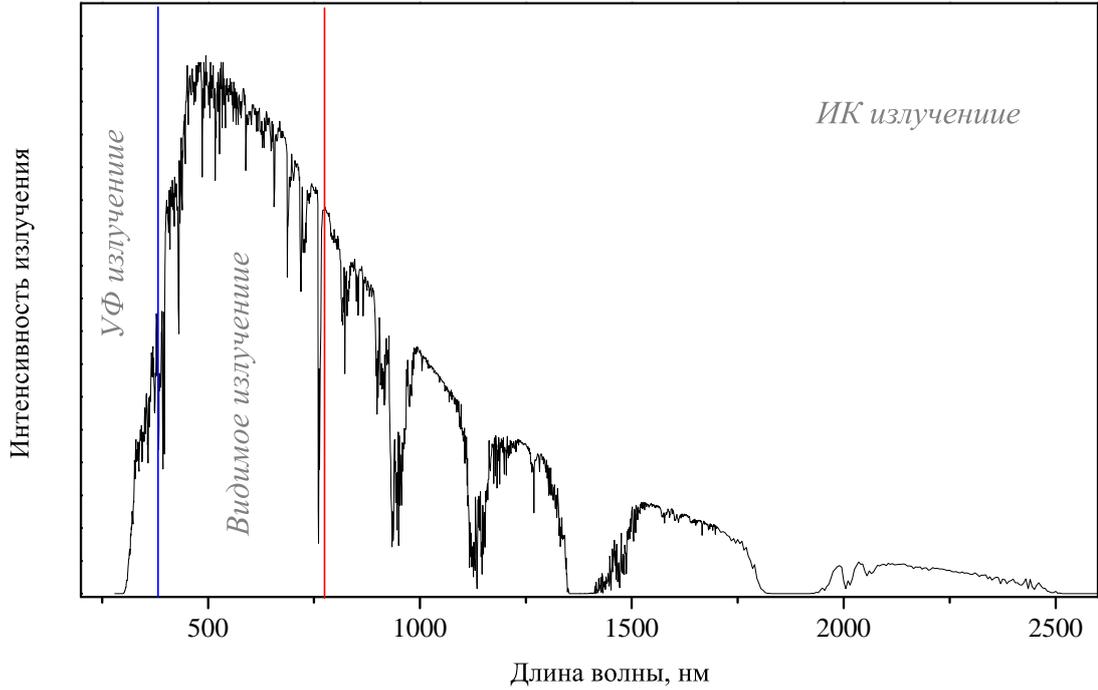


Рис. 2.22 Спектральное распределение интенсивности солнечного излучения [81]. Линиями отмечены примерные границы, соответствующие ультрафиолетовому, видимому и инфракрасному диапазонам.

При радиусе нанокристалла меньшем, чем боровский радиус экситона, вследствие возникающих квантовых ограничений происходит перестройка энергетического спектра экситона. В спектрах поглощения квантовых точек появляются максимумы, которые отвечают переходам между дискретными уровнями. В случае сферических частиц эти уровни (которым соответствуют атомоподобные орбитали) могут быть охарактеризованы двумя квантовыми числами: n (1,2,3...) и l (S,P,D...). Для корректного обозначения состояний дырки в валентной зоне необходимо использовать третье квантовое число F (1/2 или 3/2). Таким образом, состояния в валентной зоне и зоне проводимости обозначаются nl_F и nl соответственно. Для оптических переходов между уровнями действуют правила отбора $\Delta n = 0$ и $\Delta l = 0$, однако в реальных спектрах наблюдаются и переходы с небольшой интенсивностью, для которых $\Delta n \neq 0$ [83].

Одной из главных особенностей полупроводниковых квантовых точек является зависимость энергии электронных уровней от размеров и формы кристаллов. В общем случае энергия переходов между уровнями возрастает с уменьшением размера квантовых точек. Энергия перехода $1S_{3/2}(h) \rightarrow 1S(e)$ может быть оценена из соотношения:

$$E_{1S} = E_g(\text{bulk}) + \frac{2\pi\hbar^2}{d^2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) \quad (2.29)$$

где $E_g(\text{bulk})$ — ширина запрещённой зоны соответствующего объёмного полупроводника, d —

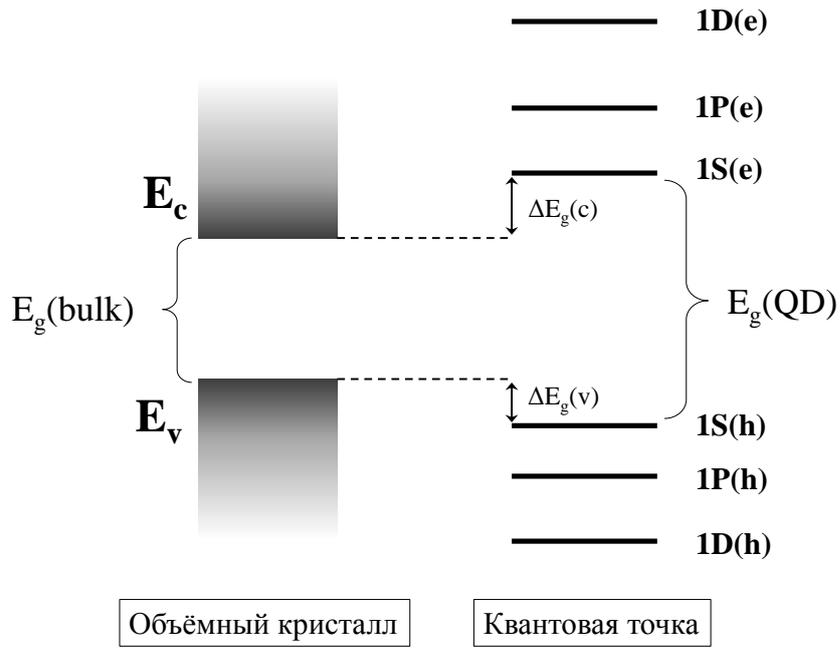


Рис. 2.23 Энергетические уровни квантовой точки в сравнении с объёмным кристаллом.

диаметр нанокристаллов. Таким образом, с уменьшением размера нанокристаллов ширина запрещённой зоны возрастает обратно пропорционально квадрату диаметра (рисунок 2.23). При этом максимум поглощения $\lambda_{1S} = hc/E_{1S}$ с уменьшением размера нанокристаллов сдвигается в синюю область. Зависимость λ_{1S} от диаметра квантовых точек, которая может быть получена сопоставлением данных электронной микроскопии и оптического поглощения, используется для построения калибровочных кривых, позволяющих характеризовать размеры КТ из данных оптической спектроскопии [84].

Ослабление интенсивности светового луча дисперсиями квантовых точек подчиняется закону светопоглощения:

$$\mathcal{D} = \epsilon c l \quad (2.30)$$

где \mathcal{D} — оптическая плотность среды, ϵ — молярный коэффициент экстинкции квантовых точек, c — молярная концентрация квантовых точек, l — длина пути луча в поглощающей среде. Молярный коэффициент экстинкции квантовых точек ϵ_{1S} , определенный при λ_{1S} , также зависит от их размера. Эта зависимость может быть аппроксимирована степенной функцией:

$$\epsilon_{1S} \sim d^\gamma \quad (2.31)$$

где $\gamma = 2 \div 3$.

2.3.2.2. Методы сенсibilизации оксидов металлов квантовыми точками

Квантовые точки обладают огромным вкладом поверхностной энергии в суммарную энергию кристалла, и в связи с этим могут быть стабилизированы только в жесткой матрице (или на подложке), либо с применением веществ, молекулы которых способны избирательно связываться с поверхностью квантовых точек и предотвращать их агрегацию за счёт стерических затруднений или электростатического отталкивания.

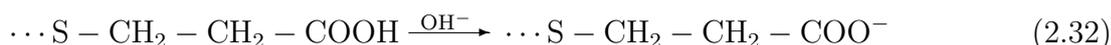
Можно выделить два принципиально различных способа сенсibilизации оксидов металлов квантовыми точками. Согласно первому способу образование полупроводниковых квантовых точек происходит непосредственно на поверхности полупроводникового оксида, во втором способе квантовые точки синтезируют и выделяют в отдельном химическом процессе, затем иммобилизуют на поверхности кристаллитов оксида металла.

Рассмотрим основные методики, позволяющие получать квантовые точки непосредственно на поверхности металлоксидной матрицы. В первом методе, известном как SILAR [85] (*Successive ionic layer adsorption and reaction*), подложку из оксида металла погружают попеременно в раствор, содержащие источник ионов металла и в раствор, содержащий источник халькогенид-ионов. Между погружениями подложку промывают дистиллированной водой, с тем, чтобы убрать избыток прекурсоров с поверхности и оставить монослой адсорбированных ионов. Таким образом, реакция образования халькогенида металла происходит в слое адсорбированных ионов и после нескольких циклов погружений на поверхности оксида металла возникают островковые плоские частицы размером в несколько нанометров [86; 87]. В другом методе, CBD (*Chemical bath deposition*), источник ионов металла и халькогенид-ионов находятся в одном растворе, в который также помещают подложку из оксида металла. В процессе выделения халькогенида металла в виде осадка, часть его осаждается на поверхности металлоксидной подложки в виде наноразмерных частиц [88]. В качестве источника ионов металлов используют их растворимые соли, в качестве источника халькогенид-ионов — Na_2S , $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$, Na_2SeSO_3 , $(\text{NH}_2)_2\text{CSe}$. Хотя сенсibilизация оксидов металлов квантовыми точками *in situ* способна значительно упростить синтетическую работу за счёт отсутствия стадий выделения и очистки нанокристаллов, полученные в этом процессе нанокристаллы обладают, как правило, очень широким распределением по размерам, в связи с чем контролировать их оптические свойства затруднительно. Преимуществом данных методов является то, что образующиеся квантовые точки находятся в тесном контакте с металлоксидной матрицей, что обеспечивает условия для эффективной инжекции электронов.

Распространённым методом получения полупроводниковых квантовых точек является высокотемпературный коллоидный синтез в органическом неполярном растворителе. В качестве источника ионов металлов в данном случае используют соли высших карбоновых кислот, в качестве источника халькогенов — TOPX (TOP = три-*n*-октилфосфин, X = S, Se, Te), а также SeO_2 , элементарные S и Se. В реакционной среде присутствует избыточное

количество стабилизатора (высшие карбоновые кислоты, амины или тиолы), который, связываясь с поверхностью возникающих нанокристаллов, контролирует их рост и препятствует агрегации за счёт стерического отталкивания (рисунок 2.24). Особенности данного метода является возможность получать квантовые точки с хорошей кристаллической структурой (за счёт высокой температуры синтеза, порядка 200–350°C), а также с узким распределением по размерам (в некоторых случаях дисперсия составляет менее 5%).

Стабильные золи КТ в полярной среде могут быть получены с использованием в качестве стабилизаторов бифункциональных молекул, в которых одна функциональная группа обеспечивает связь молекулы с наночастицей, а вторая способна к ионизации в жидкой фазе. В результате ионизации функциональных групп наночастицы приобретают одноимённый электрический заряд и стабилизируются за счёт электростатического отталкивания (рисунок 2.25). Примером может служить стабилизация КТ CdSe в щелочной водной среде с помощью 2-меркаптопропионовой кислоты (МРА). В данном случае связывание молекулы МРА с поверхностью КТ происходит преимущественно за счёт –HS группы, а карбоксильные группы в щелочной среде подвергаются ионизации:



В качестве заряженных групп, электростатически стабилизирующих квантовые точки, могут также выступать некоторые неорганические группы: $Sn_2S_6^{4-}$, Se^{2-} , SCN^- и др. [89].

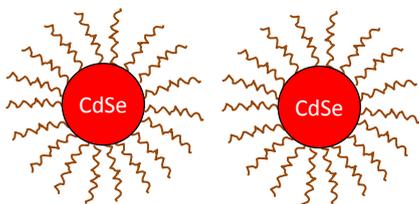


Рис. 2.24 Стерическая стабилизация квантовых точек

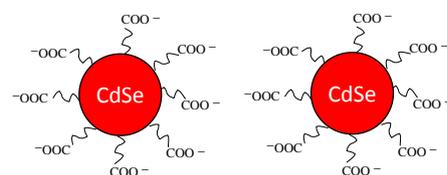


Рис. 2.25 Электростатическая стабилизация квантовых точек

Сенсибилизация оксидов металлов предварительно синтезированными квантовыми точками может проводиться также различными методами. В методе направленной адсорбции (*Direct adsorption*), металлоксидную матрицу погружают в золь квантовых точек и выдерживают в течение некоторого времени. При этом происходит адсорбция квантовых точек на поверхности оксида металла. Кинетика этого процесса была исследована в работе [90]. На поверхности металла происходит параллельно два процесса — образование субмонослоя квантовых точек, кинетика которого описывается уравнением Ленгмюра псевдопервого порядка и образование агрегатов квантовых точек.

Также возможна «пришивка» квантовых точек к поверхности оксида металла с помощью бифункциональных молекул (линкеров), одна функциональная группа которых имеет выраженное сродство к материалу квантовой точки, другая — к поверхности оксида металла. Такой молекулой-линкером может являться рассмотренная ранее 2-меркаптопропионовая кислота. Обработка поверхности оксида металла раствором МРА при определённых условиях приводит к образованию химической связи между карбоксильными группами молекул МРА и поверхностью оксида металла. Последующая обработка этой поверхности золею квантовых точек приводит к связыванию квантовых точек с молекулами-линкерами путём взаимодействия с HS-группой. При использовании данного метода сенсibilизации удаётся достичь более прочной связи квантовых точек с поверхностью и большей поверхностной их концентрации, по сравнению с методом направленной адсорбции [90].

2.3.3. Механизмы передачи фотовозбуждения

2.3.3.1. Инжекция носителей заряда

Основным механизмом передачи фотовозбуждения от квантовых точек к оксиду металла, как и в случае сенсibilизации красителями, является инжекция (перенос) носителей заряда. С термодинамической точки зрения возможность инжекции носителей заряда обеспечивается понижением свободной энергии системы в результате этого процесса. В первом приближении можно считать, что условием для инжекции электронов из квантовой точки в оксид металла является положение уровня $1S(e)$ выше дна зоны проводимости (рисунок 2.26). Этот случай наблюдается при сенсibilизации таких оксидов как TiO_2 , SnO_2 , ZnO , квантовыми точками $A^{IV}B^{VI}$, $A^{III}B^V$ и др. Перенос электронов в противоположном направлении — от оксида металла в фотовозбуждённую КТ возможен при положении уровня $1S_{3/2}(h)$ ниже дна зоны проводимости (рисунок 2.27), что также можно рассматривать как инжекцию дырок из фотовозбуждённой КТ в валентную зону оксида металла. Этот случай менее распространён, и наблюдается, например, при сенсibilизации NiO квантовыми точками $CdSe$ [91]. Таким образом, преимущественное направление фотоиндуцированного переноса электронов между оксидом металла и квантовой точкой определяется взаимным расположением их электронных уровней.

Следует учитывать, что после фотовозбуждения квантовой точки помимо инжекции носителей заряда возможно протекание других процессов, например излучательной рекомбинации (люминесценции) и безызлучательной рекомбинации, при которой энергия фотовозбуждения переходит в тепловую. Каждый из протекающих процессов можно характеризовать константой скорости k , которая равна числу соответствующих актов, происходящих за одну секунду. Соответственно, величина $\tau = 1/k$ даёт среднее время, за которое происходит один акт. Вероятность отдельного процесса можно выразить как отношение его константы скорости к сумме констант скоростей всех протекающих процессов.

С учётом известных практических приложений сенсibilизированных оксидов можно

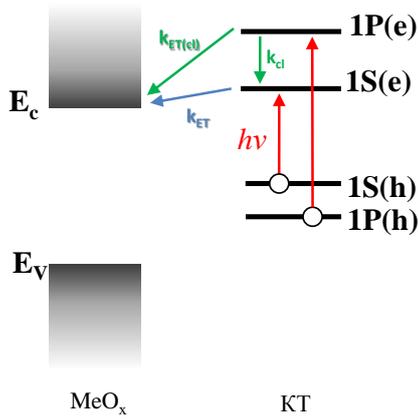


Рис. 2.26 Сенсibilизация путём инжекции электронов.

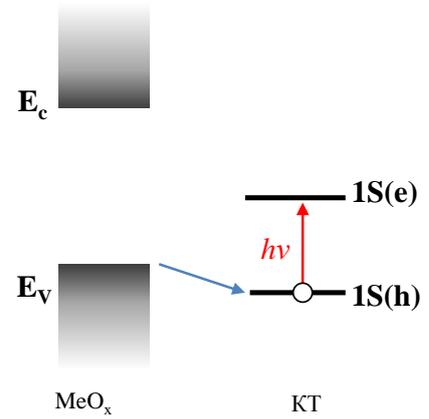


Рис. 2.27 Сенсibilизация путём инжекции дырок.

сказать, что одной из задач является создание материала, обладающего наибольшим квантовым выходом инжекции электронов, т. е. отношением числа инжектированных электронов к числу поглощенных фотонов. Поэтому необходимо знать, от каких параметров изучаемой системы зависят константы скорости инжекции фотовозбуждённых носителей заряда, и каким способом можно управлять изменением данных величин.

В наиболее общем виде зависимость константы скорости реакции переноса электрона k_{ET} от высоты потенциального барьера E_A , возникающего между донорным и акцепторным состояниями, передаётся уравнением Аррениуса:

$$k_{ET} = A \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right) \quad (2.33)$$

где A — предэкспоненциальный множитель, вид которого неизвестен. Вычисление высоты барьера из параметров системы и определение вида предэкспоненциального множителя является задачей кинетической теории.

В настоящее время для описания процесса фотоиндуцированного переноса электронов между полупроводниковым оксидом и сенсibilизатором используют модель, основанную на теории Маркуса [92]. Данная модель позволяет связать энергию активации переноса электрона E_A , входящую в уравнение (2.33), с суммарным изменением свободной энергии системы ΔG в результате этого процесса. Предпосылкой к теории служили исследования зависимости энергии активации окислительно-восстановительных реакций от различных факторов: ΔG реакции, размера ионов, диэлектрической проницаемости растворителя и др.

Основная идея теории Маркуса состоит в том, что источником возникновения энергии активации является ориентационная поляризация среды. При этом преодоление активационного барьера связано не с изменением атомных координат реагирующих частиц, которое ведёт к перераспределению электронной плотности, а с подстраиванием среды под условия, способствующие переносу электрона. Как реагентам, так и продуктам реакции соответствует определённая равновесная ориентационная поляризация среды. При этом молекулы среды

вблизи реагирующих частиц, находятся в постоянном движении, и в определённый момент времени может произойти сдвиг поляризации среды в направлении, соответствующем продуктам реакции. В этот момент и происходит перенос электрона.

Отклонение направления поляризации молекулы от равновесного положения может быть описано моделью гармонического осциллятора. Это определяет параболическую зависимость потенциальной энергии U осциллятора от величины отклонения — «координаты реакции» q . Для потенциала молекул, ориентированных вблизи реагентов, можно записать:

$$U_r(q) = \frac{m\omega^2}{2}q^2 \quad (2.34)$$

где m и ω — масса и собственная частота осциллятора, соответственно. Тогда потенциал молекул, ориентированных вблизи продуктов реакции может быть выражен следующим образом:

$$U_p(q) = \frac{m\omega^2}{2}(a - q)^2 + \Delta H_{rp} \quad (2.35)$$

где a — равновесное положение поляризации молекул вблизи продуктов, ΔH_{rp} — энтальпия реакции. Координата точки пересечения ветвей этих двух парабол q^\ddagger соответствует одновременному ориентационному упорядочению молекул среды вблизи реагентов и продуктов, что обеспечивает мгновенный перенос электрона (рисунок 2.28).

Пересечение ветвей парабол в точке q^\ddagger соответствует условию $U_r(q) = U_p(q)$, поэтому, приравнявая уравнения (2.34) и (2.35) получим:

$$\frac{m\omega^2}{2}a^2 - m\omega^2aq^\ddagger + \Delta H_{rp} = 0 \quad (2.36)$$

В этом выражении величину

$$\frac{m\omega^2}{2}a^2 = E_s \quad (2.37)$$

называют энергией реорганизации системы. По физическому смыслу E_s соответствует энергии, которую нужно затратить, чтобы «подстроить» поляризацию среды под продукты реакции, но без переноса электрона. Координата пересечения потенциалов тогда может быть выражена как

$$q^\ddagger = \frac{\Delta H_{rp} + E_s}{m\omega^2 a} \quad (2.38)$$

Подставив уравнение (2.38) в (2.34) получим выражение для энергии активации:

$$E^\ddagger = \frac{(\Delta H_{rp} + E_s)^2}{4E_s} \quad (2.39)$$

С учётом энтропийной составляющей в выражениях для энергии формула (2.39) может быть преобразована следующим образом:

$$\Delta G^\ddagger = \frac{(\Delta G_{rp} + E_s)^2}{4E_s} = \frac{E_s}{4} \left(1 + \frac{\Delta G_{rp}}{E_s} \right)^2 \quad (2.40)$$

Таким образом, формула Маркуса (2.40) устанавливает связь между изменением свободной энергии в результате реакции переноса электрона ΔG_{rp} и свободной энергией активации ΔG^\ddagger .

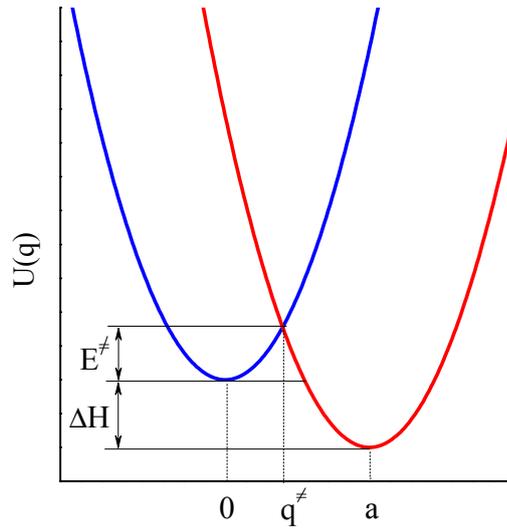


Рис. 2.28 Гармонические потенциалы молекул, ориентированных вблизи реагентов (синяя кривая) и продуктов реакции (красная кривая).

Это позволяет предсказывать константу скорости реакции переноса электрона k_{ET} если известно изменение свободной энергии системы и энергия реорганизации. Подставив формулу (2.40) в уравнение Аррениуса получим:

$$k_{ET} = A \exp \left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{k_B T} \right) = A \exp \left(-\frac{(\Delta G_{rp} + E_s)^2}{4k_B E_s T} \right) \quad (2.41)$$

где A — предэкспоненциальный множитель.

Рассмотренную модель называют классической моделью Маркуса. Эта модель обладает хорошей наглядностью и даёт качественное согласие с экспериментом, но основывается на многих упрощениях. Значительным шагом вперёд в развитии классической модели стал учёт квантово-механических свойств электрона. Этому способствовало изучение процессов электронного переноса при низких температурах. Согласно формуле (2.41), с понижением температуры константа скорости переноса электронов должна стремиться к нулю, чего, однако, не наблюдается в эксперименте. Электронный перенос при низких температурах можно объяснить, если учесть возможность туннелирования электрона через барьер. Вероятность туннельного перехода определяется с помощью т. н. «золотого правила Ферми»:

$$k_{ET} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f|H'|i\rangle|^2 \rho(E_f) \quad (2.42)$$

где $\rho(E_f)$ — плотность конечных (акцепторных состояний), а $|\langle f|H'|i\rangle|$ — матричный элемент возмущения между конечным и начальным состояниями. Подставляя в уравнение (2.41) вместо предэкспоненциального множителя A формулу (2.42) и нормализационный фактор, получим выражение, которое учитывает возможность как туннельного, так и надбарьерного переноса электрона:

$$k_{ET} = \frac{2\pi}{\hbar} |\overline{H}(E)|^2 \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda k_B T}} \exp\left(-\frac{(\Delta G_{rp} + E_s)^2}{4k_B E_s T}\right) \quad (2.43)$$

Формула (2.43) определяет константу скорости переноса электрона в модели Маркуса для двух состояний, т. е. с единичного донорного на единичный акцепторный уровень. Однако в случае сенсбилизации оксидов металлов квантовыми точками (равно как и красителями) возникает несколько иная ситуация, а именно — перенос электрона происходит с единичного донорного уровня на континуум акцепторных состояний. Чтобы учесть это, формула (2.43) должна содержать в явном виде функцию плотности незанятых акцепторных состояний в зоне проводимости полупроводникового оксида. В случае объёмного полупроводника плотность состояний выше дна зоны проводимости может быть выражена следующим образом:

$$\rho_v(E) = V_0 \frac{(2m_e^*)^{3/2}}{2\pi\hbar^3} \sqrt{E} \quad (2.44)$$

где V_0 — объём кристалла, m_e^* — эффективная масса электрона в зоне проводимости. Если используются нанокристаллические оксиды металлов, следует также принимать во внимание значительный вклад состояний поверхностных дефектов. В простейшем случае можно предположить, что плотность дефектных акцепторных состояний имеет гауссово распределение. Тогда полная плотность акцепторных состояний, которая включает состояния объёмного кристалла и дефектные состояния, может быть записана следующим образом:

$$\rho_f(E) = \int_0^\infty \rho_v(E') \frac{1}{\Delta\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(E - E')^2}{2\Delta^2}\right) dE' \quad (2.45)$$

Таким образом, с использованием выражения (2.45) модель Маркуса для двух состояний может быть преобразована в модель для множества состояний:

$$k_{ET} = \frac{2\pi}{\hbar} \int_{-\infty}^\infty \rho_f(E) |H(E)|^2 \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda k_B T}} \exp\left(-\frac{(\lambda + \Delta G + E)^2}{4\lambda k_B T}\right) \quad (2.46)$$

Формула (2.46) определяет константу скорости переноса электрона от единичного донорного состояния на континуум акцепторных состояний. С соответствующими изменениями, формула (2.46) также подходит для описания противоположного процесса, т. е. переноса электронов с континуума донорных состояний на единичное акцепторное [93].

Учёт существования непрерывной плотности акцепторных состояний значительно изменяет вид зависимости между k_{ET} и ΔG . В работе [94] приведён расчёт константы скорости переноса электрона в зависимости от изменения свободной энергии по уравнениям (2.43) и (2.46) (рисунок 2.29). В модели Маркуса для двух состояний зависимость k_{ET} от ΔG имеет вид гауссовой функции. На участке $-\Delta G < E_s$ константа скорости переноса электрона k_{ET} возрастает с увеличением $-\Delta G$ (нормальный регион), при $-\Delta G > E_s$ напротив, начинает убывать (инвертированный регион). В модели Маркуса для множества состояний k_{ET} с увеличением $-\Delta G$ монотонно возрастает. С учетом ряда допущений можно показать, что рост k_{ET} происходит пропорционально квадратному корню от $-\Delta G$:

$$k_{ET} = C(-\Delta G - E_s)^{1/2} \quad (2.47)$$

где C — постоянная [93].

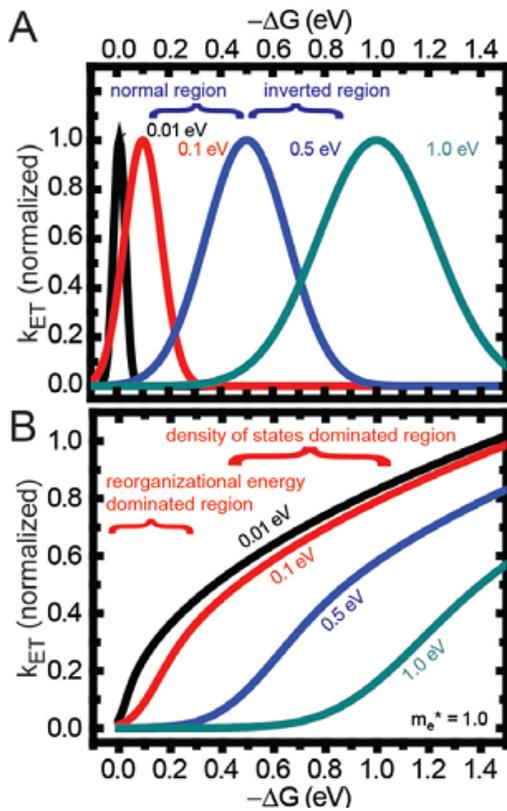


Рис. 2.29 Зависимость константы скорости переноса электронов от изменения свободной энергии, рассчитанная по модели Маркуса для двух состояний (рисунок А) и множества состояний (рисунок В). Кривые различного цвета соответствуют различным значениям энергии реорганизации, которые подписаны рядом с кривыми тем же цветом [94]

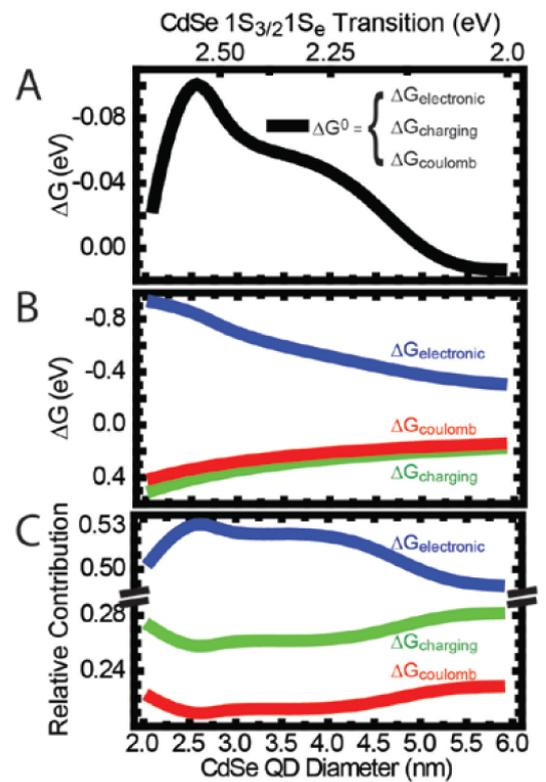


Рис. 2.30 Зависимость изменения свободной энергии в результате инжекции электрона в TiO_2 от диаметра КТ CdSe. Рисунок А — суммарное изменение ΔG ; рисунки В и С — абсолютные и относительные вклады $\Delta G_{charging}$, $\Delta G_{coulomb}$ и $\Delta G_{electronic}$ соответственно [94]

Хотя существуют другие подходы к описанию электронного переноса [77], теория Мар-

куса чаще всего используется для интерпретации экспериментальных данных. Опубликовано значительное число работ, в которых была исследована скорость переноса электрона от органических и металлоорганических красителей к нанокристаллическим оксидам металлов. Полученные зависимости k_{ET} от ΔG находятся, как правило, в удовлетворительном согласии со значениями, предсказанными из теории Маркуса.

Для применения уравнения (2.46) к какой-либо конкретной системе необходимо знать изменение свободной энергии в результате переноса электрона. В работе [95] показано, что в случае переноса электрона от квантовой точки в зону проводимости оксида металла суммарное изменение свободной энергии ΔG состоит, по меньшей мере, из трёх различных вкладов: энергии образования заряженного состояния донора и акцептора $\Delta G_{charging}$, энергии электрон-электронного взаимодействия, включая энергию, необходимую для пространственного разделения электрон-дырочной пары $\Delta G_{coulomb}$, и разницы в энергии уровней начального и конечного состояния электрона $\Delta G_{electronic}$. Таким образом, можно записать:

$$\Delta G = \Delta G_{charging} + \Delta G_{coulomb} + \Delta G_{electronic} \quad (2.48)$$

Экспериментальному определению поддаётся только вклад $\Delta G_{electronic}$, который представляет собой разницу в энергии между уровнем квантовой точки, с которого происходит перенос электрона и дном проводимости оксида металла. Вклады $\Delta G_{coulomb}$ и $\Delta G_{electronic}$ могут быть оценены теоретически (рисунок 2.30).

В большинстве случаев, по-видимому, можно считать, что перенос электрона от квантовой точки происходит с низшего по энергии возбуждённого уровня $1S(e)$. Тогда

$$\Delta G_{electronic} = E_c - E_{1S(e)} \quad (2.49)$$

Хотя при поглощении высокоэнергетичных фотонов электроны в квантовой точке могут возбуждаться на уровни, лежащие выше уровня $1S(e)$ (например $1P(e)$, $1D(e)$), возможность переноса электронов с этих уровней требует отдельного доказательства. Для КТ CdSe при комнатной температуре было найдено, что константа скорости релаксации электронов k_{cl} с уровня $1P(e)$ на уровень $1S(e)$ значительно превышает константу скорости инжекции электронов с уровня $1P(e)$ в оксид металла ($k_{ET(cl)}$). Таким образом, даже при поглощении квантовой точкой фотонов с энергией, превышающей E_{1S} , инжекция электронов происходит всё равно преимущественно с уровня $1S(e)$ (рисунок 2.26).

Модель, основанная на теории Маркуса, не учитывает, что потенциальный барьер может также возникать при отсутствии непосредственного контакта между квантовой точкой и поверхностью оксида металла. Это может быть связано с существованием между квантовой точкой и поверхностью оксида металла молекул стабилизатора или линкера. В этом случае константа скорости переноса электронов экспоненциально спадает с увеличением расстояния между квантовой точкой и поверхностью оксида металла [96].

Экспериментальное исследование скорости переноса электронов проводят с использо-

вание спектроскопии поглощения с временным разрешением. Процесс переноса электронов протекает на временных масштабах порядка единиц пикосекунд. Использование КТ различного размера позволяет провести систематическое исследование скорости переноса.

В литературе имеются экспериментальные данные о скорости переноса электронов из КТ CdSe на оксиды металлов. В работе [95] была определена скорость переноса электронов от КТ CdSe диаметром 2.8, 3.3, 4.0 и 4.2 нм в ZnO и SnO₂. Полученные данные, приведённые в таблице 2.2, укладываются в модель, основанную на теории Маркуса.

Таблица 2.2 Параметры фотоиндуцированного переноса электронов оксидов металлов, сенситизированных КТ CdSe со средним диаметром 2.8 нм.

Матрица	ΔG , эВ	k_{ET} , с ⁻¹	t_{ET} , пс
SnO ₂	0.56	$2.77 \cdot 10^{11}$	3.6
ZnO	0.037	$1.15 \cdot 10^{11}$	8.7

2.3.3.2. Резонансный перенос энергии

Другим возможным путём передачи фотовозбуждения является перенос энергии посредством диполь-дипольного взаимодействия между фотовозбужденной КТ и подходящим акцептором. Согласно классическому подходу, электронные системы донора и акцептора можно аппроксимировать механическими осцилляторами, которые способны колебаться с некой общей частотой, при этом колеблющиеся электронные системы способны взаимодействовать друг с другом как диполи. Данный механизм характеризуется значительным дальним действием (энергия возбуждения может переноситься на расстояния 5-10 нм).

Резонансный перенос энергии с позиции квантовой механики был рассмотрен Фёрстером [97]. Он показал, что одним из главных условий, влияющим на эффективность передачи энергии, является перекрытие спектра испускания донора со спектром поглощения акцептора. При этом перенос энергии является безызлучательным процессом, т. е. происходит без промежуточного испускания и поглощения фотона. Константа скорости резонансного переноса энергии определяется выражением

$$k_F = \frac{1}{\tau_D} \left(\frac{R_0}{R} \right)^6 \quad (2.50)$$

где τ_D — время жизни возбужденного состояния донора в отсутствие акцептора, R — расстояние между центрами донора и акцептора и R_0 — критическое расстояние между донором и акцептором, при котором константы скорости переноса энергии и флуоресценции (в отсутствие акцептора) равны.

Акцепторы, способные принимать энергию от доноров — фотовозбуждённых КТ — могут находиться как в квантовых точках, так и в оксиде металла. Передача энергии возбуждения по механизму Фёрстера наблюдалась, к примеру, в плотноупакованных слоях,

состоящих из КТ CdSe различного диаметра — 3.85 и 6.2 нм [98]. Показано, что в этих условиях может происходить перенос энергии возбуждения от более мелких КТ к более крупным. Константа скорости переноса энергии и критический радиус при комнатной температуре составили $1 \times 10^8 \text{ с}^{-1}$ и 4.7 нм соответственно, при этом расстояние между центрами крупных и мелких КТ в эксперименте оценивалось в 6.125 нм.

В случае передачи энергии от фотовозбуждённой КТ в оксид металла в роли акцепторных состояний могут выступать локальные уровни, расположенные внутри запрещенной зоны полупроводникового оксида. Предполагается, что поглощение энергии приводит к возбуждению электронов с этих локальных уровней. Результатом этого процесса, как и при инъекции электронов, является появление дополнительного числа носителей заряда в зоне проводимости оксида металла. Вопрос о том, по какому пути происходит передача фотовозбуждения от сенсibilизатора к полупроводнику — путём инъекции электронов или путём передачи энергии — широко обсуждался в 70–80 гг. XX в (на примере красителей). В некоторых работах было показано, что при определённых условиях единственно возможным механизмом сенсibilизации является именно передача энергии [99]. Более поздние исследования дали понимание, что передача энергии является значительно более медленным процессом ($\sim 10^{-9}$ с), чем инъекция электронов ($\sim 10^{-12}$ с). Соответственно, при возможности протекания обоих процессов наиболее вероятным будет процесс инъекции электронов, а перенос энергии, хотя и возможен, но имеет незначительный вклад. В литературе пока отсутствуют данные о возможности сенсibilизации оксидов металлов квантовыми точками по механизму резонансного переноса энергии.

2.3.4. Фотопроводимость полупроводниковых оксидов, сенсibilизированных полупроводниковыми квантовыми точками

В настоящее время число исследований, посвящённых изучению фотопроводимости широкозонных оксидов сенсibilизированных квантовыми точками, не очень велико. Имеются данные о сенсibilизации ZnO квантовыми точками CdS [100] и SnO₂ квантовыми точками CdSe [101; 102] и гетероструктурами типа ядро-оболочка CdSe/CdS [103]. Данные о сенсibilизации фотопроводимости In₂O₃ квантовыми точками найти не удалось. В большинстве исследований отмечается, что спектральная зависимость фотопроводимости сенсibilизированных полупроводников повторяет ход кривой их оптического поглощения. Это указывает на то, что нет прямого переноса носителей заряда между основным уровнем сенсibilизатора и зоной проводимости полупроводникового оксида [22, с. 403].

Изучение фотопроводимости сенсibilизированных материалов является одним из методов исследования сенсibilизации, её механизма и эффективности. Результатом инъекции фотовозбуждённых носителей заряда является увеличение концентрации носителей заряда (неравновесных) в зоне проводимости оксида металла. Таким образом сенсibilизированный полупроводник начинает проявлять фотопроводимость при освещении светом в

полосе поглощения сенсibilизатора.

2.3.4.1. Фотопроводимость сенсibilизированного ZnO

Фотопроводимость нанонитей ZnO, сенсibilизированных квантовыми точками CdSe, исследована в работе [100]. Квантовые точки синтезированы в водной среде с использованием Na_2SeSO_3 и $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ в качестве источников селена и кадмия соответственно. В качестве стабилизатора использована 2-меркаптопропионовая кислота (МРА), позволяющая формировать стабильные золи КТ CdSe в щелочной водной среде. Сенсibilизацию проводили следующим образом: подложку с нанонитями ZnO предварительно отжигали на воздухе при 500°C в течение часа, затем охлаждали, погружали в водный золь КТ CdSe на сутки, после чего промывали дистиллированной водой и высушивали. Показатель pH в золе КТ CdSe был равен 9.0, чтобы обеспечить положительную заряженность поверхности ZnO (для которого изоэлектрическая точка равна 9.5). Тем самым поверхность ZnO и поверхность КТ CdSe становятся разноименно заряженными и между ними может возникать электростатическое притяжение, приводящее к образованию химических связей.

Проанализированы спектры поглощения нанонитей ZnO и КТ CdSe, а также нанокompозита ZnO/CdSe (рисунок 2.31). Видно, что для нанонитей ZnO наблюдается резкий край поглощения при ~ 400 нм, спектр поглощения КТ CdSe имеет максимум при ~ 505 нм (что соответствует среднему диаметру КТ ~ 2.5 нм, а на спектре поглощения нанокompозита ZnO/CdSe проявляются особенности, характерные для индивидуальных компонентов — как максимум, обусловленный содержанием КТ CdSe, так и край поглощения ZnO. При этом существенного различия в положении максимумов поглощения КТ CdSe в золе и в адсорбированной форме не наблюдается.

Для возбуждения фотопроводимости использовали Ar лазер с длиной волны излучения 458 нм и мощностью излучения $1 \text{ мВт} \cdot \text{см}^{-2}$. На воздухе возникновение фотопроводимости наблюдается как для индивидуального ZnO, так и для нанокompозита ZnO/CdSe (рисунок 2.32). По отношению к темновой проводимости, устоявшееся значение фототока для ZnO/CdSe больше в 9.3 раза, а для ZnO — в 1.5 раза. Таким образом, КТ CdSe существенно увеличивают фотоотклик ZnO, при облучении светом с энергией меньшей, чем ширина запрещенной зоны ZnO.

Эффект атмосферы исследован при изучении фотопроводимости нанокompозитов ZnO/CdSe на воздухе, в кислороде, вакууме, аргоне и в азоте. Для одного и того же образца стационарное значение фототока в чистом кислороде в ~ 2.5 раза меньше, чем на воздухе. Кривые нарастания и спада фотопроводимости, полученные на воздухе и в бескислородной среде, имеют принципиальные отличия (рисунок 2.33). Фототок на воздухе достигает стационарного значения через ~ 30 – 40 минут после облучения, в то время как при облучении в вакууме нарастание фотопроводимости не прекращается даже в течение 100 часов. Подобный непрекращающийся рост фотопроводимости был отмечен при облучении в среде инертных

газов. Спад фотопроводимости в вакууме и в инертных газах также происходит более медленно, чем на воздухе.

Таким образом, эффект атмосферы на фотопроводящие свойства нанокomпозитов ZnO/CdSe аналогичен тому, который был отмечен ранее для индивидуальных оксидов металлов в подразделах 2.2.6.1.–2.2.6.3. В кислородсодержащей среде кинетика спада и нарастания фотопроводимости контролируется преимущественно процессами (фото)адсорбции и фотодесорбции кислорода (уравнения 2.4 и 2.17). В бескислородной среде происходит процесс фотодесорбции, благодаря которому освобождаются дополнительные носители заряда, однако обратный захват (рекомбинация) носителей заряда путём хемосорбции кислорода в такой системе становится невозможным, что приводит к непрекращающемуся росту фотопроводимости. Этот рост, по-видимому, будет происходить до тех пор, пока весь хемосорбированный кислород не будет десорбирован (исключая случаи, когда под воздействием излучения может также происходить фотолиз оксида металла), после чего определяющими кинетику спада фотопроводимости процессами станет рекомбинация фотовозбуждённых носителей заряда на поверхностных и объёмных дефектах кристаллов.

Наиболее интересным результатом работы [100] является, по-видимому, доказательство, что фотовозбуждённые дырки в КТ CdSe могут рекомбинировать с хемосорбированным кислородом и вызывать его фотодесорбцию таким же образом, как и при возбуждении межзонных переходов в индивидуальных оксидах металлов. Это может происходить только в случае, если уровень $1S_{3/2}(h)$ адсорбированной квантовой точки лежит по энергии ниже, чем уровни захваченных электронов в хемосорбированных молекулах O_2^- , а уровень $1S(e)$ — выше, чем край зоны проводимости ZnO.

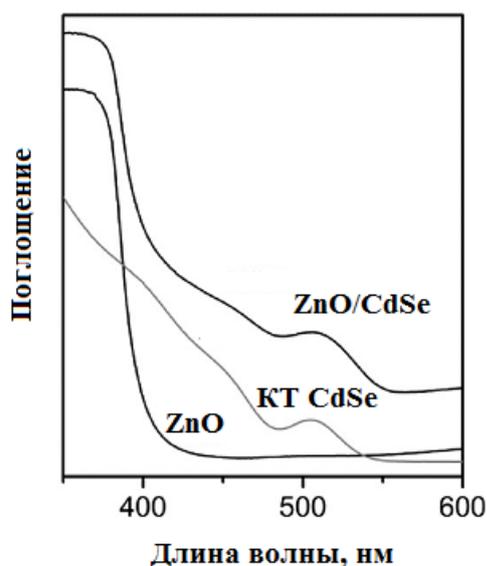


Рис. 2.31 Спектры поглощения нанонитей ZnO, КТ CdSe и нанокomпозита ZnO/CdSe [100].

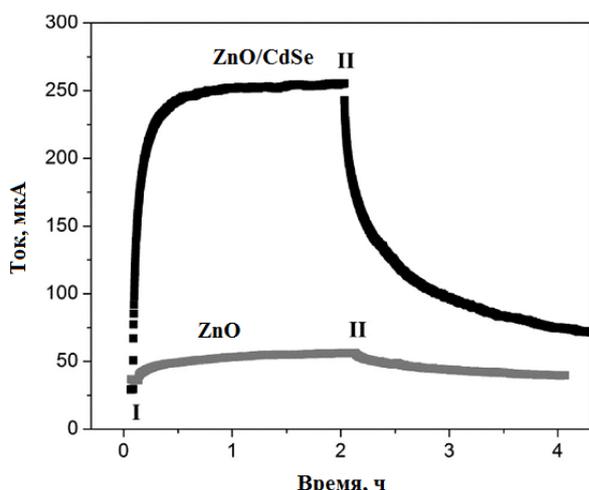


Рис. 2.32 Фотопроводимость нанонитей ZnO и нанокompозита ZnO/CdSe, измеренная на воздухе при возбуждении лазером с $\lambda = 458$ нм. Точка I соответствует времени включения лазера, точка II — его отключению [100].

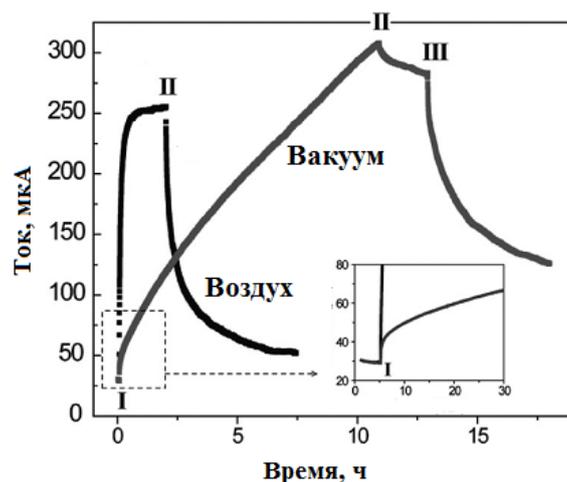


Рис. 2.33 Кинетика изменения фотопроводимости ZnO/CdSe на воздухе и в вакууме. Точка I соответствует времени включения лазера, точка II — его отключению, а точка III — подача воздуха в вакуумную камеру [100].

2.3.4.2. Фотопроводимость сенсibilизированного SnO₂

Сенсibilизация фотопроводимости SnO₂ квантовыми точками КТ CdSe систематически исследована в работах [101; 102]. В качестве матрицы были использованы образцы нанокристаллического пористого SnO₂, синтезированные золь-гель методом. Размер кристаллитов, удельную площадь поверхности и размер пор контролировали путём изменения температуры отжига (таблица 2.3). В качестве сенсibilизаторов использовали КТ диаметром — 2.7, 3.8 и 4.7 нм. Квантовые точки были синтезированы методом высокотемпературного коллоидного синтеза с использованием в качестве стабилизатора олеиновой кислоты. Сенсibilизацию проводили следующим образом: в гексановый золь КТ CdSe погружали толстые плёнки нанокристаллического SnO₂, сформированные на подложке путём отжига, выдерживали в течение 24 ч при комнатной температуре, затем промывали чистым гексаном и высушивали.

Для возбуждения фотопроводимости использовали светодиод с максимумом длины волны 430 нм. Были выявлены следующие закономерности:

1. Для нанокompозитов SnO₂ /CdSe с одинаковым размером КТ фотоотклик возрастает с повышением температуры отжига матрицы. При этом зависимость фотоотклика от интенсивности излучения подчиняется степенному закону с показателем степени 0.1 ÷ 0.3.
2. Для нанокompозитов SnO₂ /CdSe с одним размером кристаллитов SnO₂ наибольший фотоотклик наблюдается при сенсibilизации КТ наименьшего диаметра (2.8 нм).

Таблица 2.3 Параметры матрицы, использованных в работах [101–103]. $T_{ан}$ — температура отжига матрицы в течение 24 ч, d — средний размер кристаллитов, $S_{уд}$ — удельная площадь поверхности, P — средний размер пор.

Образец	$T_{ан}, ^\circ\text{C}$	$S_{уд}, \text{м}^2/\text{г}$	$d, \text{нм}$	$P, \text{нм}$
SnO ₂ -300	300	122	4	2
SnO ₂ -500	500	35	9	10
SnO ₂ -700	700	9	18	30

Под воздействием излучения наблюдалось возрастание проводимости всех исследованных образцов SnO₂, сенсibilизированных КТ CdSe различного размера. Чистая матрица SnO₂ чувствительности к свету не проявляла. Спад фотопроводимости нанокomпозитов происходит в течение достаточно долгого времени, и для его характеристики было использовано значение мгновенного времени жизни носителей заряда:

$$\tau_s = \frac{\sigma_s}{d\sigma/dt} \quad (2.51)$$

где σ_s — установившееся значение фотопроводимости. Зависимость τ_s от времени близка к линейной, а абсолютные значения τ_s со временем уменьшаются и лежат в интервале от 10³ до 10⁻³ минут.

На спектрах оптического поглощения нанокomпозитов SnO₂/CdSe в диапазоне 450–750 нм проявляются максимумы, обусловленные присутствием в них КТ CdSe. Максимумы поглощения КТ CdSe, адсорбированных на поверхности SnO₂, немного сдвинуты в область более коротких волн, относительно спектров в гексановом золе. В случае КТ диаметром 2.7 нм величина сдвига достигает 20 нм, для образцов с большим диаметром КТ этот сдвиг несколько меньше.

Кроме того, была исследована температурная зависимость проводимости ряда нанокomпозитов. Установлено, что при освещении происходит небольшое уменьшение энергии активации проводимости: с 45 до 43 (4.7 нм) и 40 мЭВ (2.7 нм).

В работе [102] на основании данных элементного анализа и измерения удельной площади поверхности была оценена концентрация КТ CdSe на поверхности SnO₂, которая составила $0.2 - 5.2 \cdot 10^{16} \text{ м}^{-2}$ в зависимости от температуры отжига диоксида олова. Наименьшая поверхностная концентрация КТ была получена при сенсibilизации SnO₂ с минимальной площадью поверхности. Спектры поглощения КТ CdSe и спектры фотопроводимости нанокomпозитов SnO₂/CdSe с различным диаметром квантовых точек приведены на рисунке 2.34.

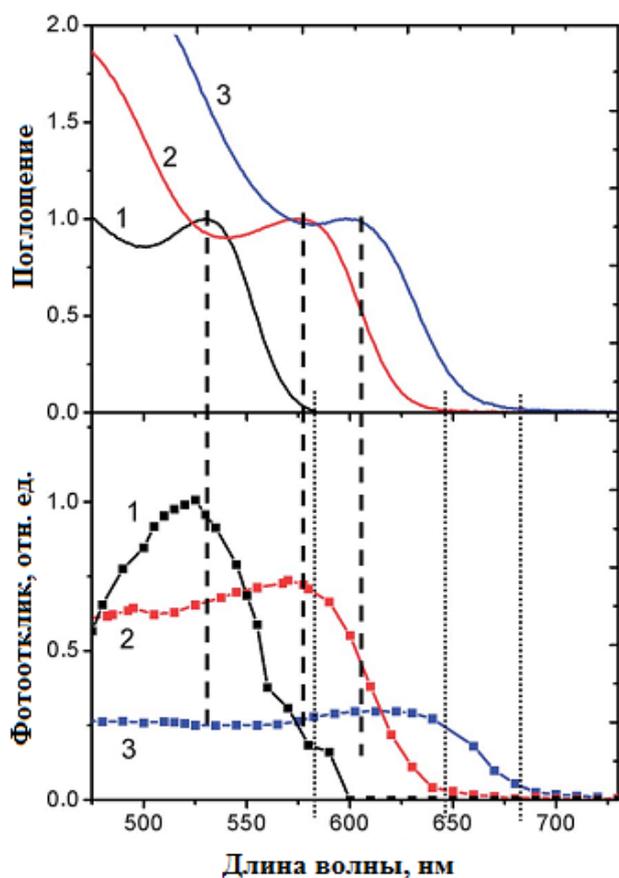


Рис. 2.34 Спектры поглощения в гексане КТ CdSe диаметром 2.7 (1), 3.8 (2) и 4.7 нм (3) и спектральная зависимость фотопроводимости соответствующих нанокмозитов SnO₂/CdSe

2.4. Выводы по литературному обзору

Анализ литературных источников показывает, что применение фотоактивации при детектировании газов металлоксидными сенсорами резистивного типа представляет развивающееся направление, которое позволяет снизить температуру измерений до комнатной и существенно сократить энергопотребление сенсора. В основном были исследованы индивидуальные оксиды металлов, поэтому для активации использовали УФ излучение, энергия которого достаточна для возбуждения межзонных переходов. Перспективным также представляется использование для активации газовой чувствительности полупроводников источников видимого излучения. Проблема очувствления оксидов металлов к видимому участку спектра может быть решена путём сенсбилизации. В качестве сенсбилизаторов могут быть использованы полупроводниковые КТ.

В литературе имеются ограниченные данные о влиянии состава атмосферы на фотопроводимость сенсбилизированных оксидов металлов. В целом можно судить, что сенсбилизатор (полупроводниковые КТ) не изменяет существенно механизма влияния атмосферы на фотопроводимость оксидов металлов, однако позволяет значительно снизить энергию световых квантов, необходимую для возникновения фототока. При этом в литературе отсут-

ствуют данные о реакционной способности таких сенсibilизированных оксидов при взаимодействии с токсичными и взрывоопасными газами, детектирование которых в атмосфере представляет практический интерес.

В связи с этим, задачами данной работы являются:

1. Определение условий получения нанокomпозитных материалов на основе нанокристаллических ZnO, SnO₂ и In₂O₃, сенсibilизированных к видимому участку спектра квантовыми точками CdSe.
2. Определение состава и структуры синтезированных материалов и распределения в них компонентов.
3. Определение влияния квантовых точек CdSe на фотопроводимость и оптические свойства широкозонных оксидов металлов.
4. Определение влияния квантовых точек CdSe на взаимодействие широкозонных оксидов металлов с газовой фазой при активации видимым светом, установление взаимосвязи между сенсорными свойствами и физико-химическими характеристиками материалов.

Глава 3

Экспериментальная часть

3.1. Синтез материалов

3.1.1. Нанокристаллические оксиды металлов

Для синтеза использовали следующие реактивы: $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (чда), $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (чда), гидрокарбонат аммония NH_4HCO_3 (чда), нитрат аммония NH_4NO_3 (чда), $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$, концентрированный раствор NH_3 в воде, вода деионизованная.

3.1.1.1. Синтез нанокристаллического ZnO

Навеску $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ массой 10.78 г растворили в 80 мл воды, в другой ёмкости приготовили раствор 7.58 г NH_4HCO_3 в 40 мл воды. Раствор ацетата цинка по каплям и при интенсивном перемешивании добавляли к раствору гидрокарбоната аммония. Полученный в результате реакции осадок вместе с жидкостью выдержали в течение 1 ч при 60°C . Затем осадок отделили на центрифуге при 3000 об/мин и высушили на воздухе при 50°C в течение суток. Полученное твёрдое вещество измельчили в ступке и отжигали при 300°C на воздухе в течение 24 ч.

3.1.1.2. Синтез нанокристаллического SnO_2

Навеску $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ массой 21.00 г растворили в 210 мл воды, к полученному раствору по каплям добавляли 1 М раствор аммиака в деионизованной воде при интенсивном помешивании до достижения $\text{pH} \approx 6$ (проверка по универсальной индикаторной бумаге). Синтез проводили при комнатной температуре. Образовавшийся в результате реакции гелеобразный осадок отделяли центрифугированием, многократно промывали водой (а с началом пептизации — 0.01 М раствором NH_4NO_3) до отрицательной реакции на хлорид-ионы (проба с AgNO_3).

Полученный осадок — гель α -оловянной кислоты — высушили при 100°C , затем измельчили в ступке и отжигали при 300°C на воздухе в течение 24 ч.

3.1.1.3. Синтез нанокристаллического In_2O_3

Навеску $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4.5 \text{H}_2\text{O}$ массой 27.00 г растворили в 270 мл воды, к полученному раствору по каплям добавляли 1 М раствор аммиака в деионизованной воде при интенсивном перемешивании до достижения $\text{pH} \approx 8$ (проверка по универсальной индикаторной бумаге). Синтез проводили при комнатной температуре. Образовавшийся в результате реакции гелеобразный осадок отделили центрифугированием и многократно промывали водой.

Полученный осадок гидроксида индия высушивали при 100°C в сушильном шкафу, затем измельчали в ступке и отжигали при 300°C на воздухе в течение 24 ч.

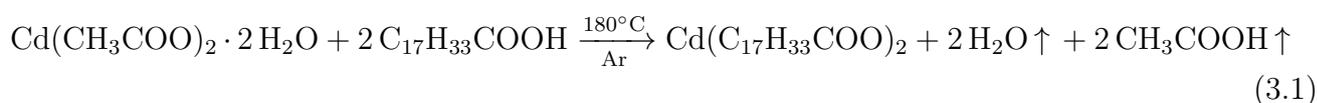
3.1.2. Полупроводниковые квантовые точки CdSe

В экспериментах использовали следующие реактивы: селен (осч), три-*n*-октилфосфин $(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{P}$ (ТОР, 90% чистоты, Fluke), олеиновая кислота $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$ (90 % чистоты, Aldrich), ацетат кадмия двухводный $(\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O})$, чда), гексан (ч и осч), ацетон (осч), спирт этиловый 96%, 1-октадецен (90% чистоты, Aldrich), 3-меркаптопропионовая кислота (ч), Ag 99.99%.

3.1.2.1. Синтез квантовых точек CdSe в неполярной среде

Для синтеза анионного прекурсора к 10 мл ТОР добавляли 0.01 моль селена, измельчённого в ступке. Реакционную смесь нагревали в колбе до 100°C в токе аргона до полного растворения селена. В результате получали 1 М раствор TOPSe, который хранили в плотно закрытой ёмкости.

Для синтеза нанокристаллов CdSe, стабилизированных олеиновой кислотой, использовали свежеприготовленный катионный прекурсор, который готовили описанным ниже способом. В кварцевую колбу ёмкостью 15 мл добавляли 7 мл октадецена, 0.15 ммоль олеиновой кислоты и 0.5 ммоль двухводного ацетата кадмия. Колбу закрывали фторопластовой пробкой с тремя отверстиями. В одно из отверстий вставляли фторопластовую трубку, через которую происходила подача аргона, в другое — щуп термопары, третье отверстие использовали для инъекции катионного прекурсора. Через реакционную смесь пропускали ток аргона со скоростью 15–20 мл/мин и нагревали до температуры 180°C , при которой выдерживали в течение часа. В течение этого времени происходила реакция образования катионного прекурсора — олеата кадмия:



Далее температуру поднимали до 230°C и через отверстие в пробке впрыскивали в колбу 0.5 мл анионного прекурсора TOPSe. От момента впрыскивания засекали 35 с и по истечении этого времени колбу резко охлаждали в сосуде с холодной водой.

Затем проводили процедуру выделения нанокристаллов CdSe. К реакционной смеси, охлаждённой до комнатной температуры, добавляли ацетон и этиловый спирт до помутнения раствора. Выпавшие в осадок нанокристаллы осаждали на центрифуге при 5000 об/мин, затем отделяли от раствора и высушивали при 50°C в сушильном шкафу. На заключительном этапе квантовые точки CdSe, стабилизированные олеиновой кислотой (образец QD_CdSe(ole)), диспергировали в гексане.

3.1.2.2. Синтез квантовых точек CdSe, стабилизированных МРА

Для синтеза устойчивого в водной среде золя нанокристаллов CdSe к золю нанокристаллов CdSe в гексане по каплям добавляли 1%-ный раствор МРА в ацетоне. Выпавшие в осадок нанокристаллы отделяли на центрифуге при 3000 об/мин, промывали этиловым спиртом и диспергировали в водном 0.05 %-ном растворе NaOH (pH=12) на ультразвуковой ванне. Перед использованием полученный золь снова подвергали центрифугированию при 3000 об/мин для отделения небольшого количества возникающего осадка.

3.1.3. Наноконпозиты MO_x/QD_CdSe (MO_x=ZnO, SnO₂, In₂O₃)

Для исследования катионного состава, микроструктуры и оптического поглощения были приготовлены образцы наноконпозитов методом адсорбции. Навеску нанокристаллического оксида металла помещали в золь нанокристаллов CdSe, в результате чего происходила адсорбция (иммобилизация) нанокристаллов на поверхности частиц оксида металла. Смесь периодически встряхивали для равномерного доступа жидкости к поверхности оксидной матрицы. Параметры синтеза были следующие: температура — 25°C, масса оксида металла — 0.05 г, объём золя — 5 мл, концентрация нанокристаллов CdSe в золе — $4.5 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л (0.18–0.20 г/л). Диапазон требуемых концентраций был установлен из ряда предварительных исследований по адсорбции нанокристаллов CdSe из золь различной концентрации (рисунок 3.1).

Указанные параметры синтеза не варьировали, изменяли только тип взаимодействующих веществ — золь нанокристаллов CdSe (гексановый или водный) и оксид металла (ZnO, SnO₂ или In₂O₃). Таким образом, в настоящей работе были получены и исследованы шесть типов наноконпозитов. Их обозначения приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 Обозначения синтезированных наноконпозитов

Золь	Матрица		
	ZnO	SnO ₂	In ₂ O ₃
QD_CdSe(ole)	ZnO/QD_CdSe(ole)	SnO ₂ /QD_CdSe(ole)	In ₂ O ₃ /QD_CdSe(ole)
QD_CdSe(MPA)	ZnO/QD_CdSe(MPA)	SnO ₂ /QD_CdSe(MPA)	In ₂ O ₃ /QD_CdSe(MPA)

Образцы нанокompозитов для сенсорных измерений и исследования фотопроводимости готовили несколько иным образом. В обоих случаях использовали держатели («чипы»), состоящие из металлической основы с выводами, в центре которой на тонких проволочках закреплена диэлектрическая подложка (рисунок 3.2). На верхней части диэлектрической подложки напылены платиновые контакты, на нижней — платиновая спираль, которая может быть использована для нагрева подложки путём подачи заданного электрического напряжения.

Навеску нанокристаллического оксида металла растирали в ступке вместе с небольшим количеством α -терпениола до пастообразного состояния. Полученную пасту переносили на диэлектрическую подложку, сушили в шкафу 24 ч при 50°C , затем отжигали в печи при 350°C в течение суток. Полученные толстые плёнки погружали в золь КТ CdSe на 24 ч, после чего высушивали в шкафу при 50°C в течение суток. Обозначение образцов так же соответствует указанным в таблице 3.1. Всего в рамках настоящей работы было изготовлено по 10–20 сенсоров для каждого из 6 типов нанокompозитов. Количественный состав нанокompозитов в виде толстых плёнок контролировали методом РФЛА непосредственно на измерительных чипах.

На рисунке 3.3 показаны фотографии измерительного чипа с толстой плёнкой нанокристаллического ZnO до и после иммобилизации КТ CdSe.

3.2. Методы исследования

3.2.1. Рентгеновская дифракция

Определение фазового состава нанокристаллических оксидов и оценку размера областей когерентного рассеяния (ОКР) выполняли методом рентгеновской дифракции, с использованием рентгеновских дифрактометров ДРОН-4-07 (Cu K_α излучение, $\lambda=1.5418\text{\AA}$) и ДРОН-3М (Co K_α излучение, $\lambda=1.7903\text{\AA}$). Размер областей когерентного рассеяния оценивали из формулы Шерера:

$$d_s = \frac{k\lambda}{\beta \cos \Theta} \quad (3.2)$$

где d_s — средний размер области ОКР, β — ширина дифракционного максимума на половине высоты, λ — длина волны рентгеновского излучения, Θ — дифракционный угол, соответствующий максимуму пика, $k = 0.9$. Ширину дифракционного максимума β определяли с учётом приборного уширения по формуле:

$$\beta = \sqrt{\beta_{exp}^2 - \beta_{app}^2} \quad (3.3)$$

где β_{exp}^2 — наблюдаемая ширина пика на половине высоты, β_{app}^2 — приборное (аппаратное) уширение, принималось равным 0.09° . Обработку дифрактограмм и расчёт ОКР проводили

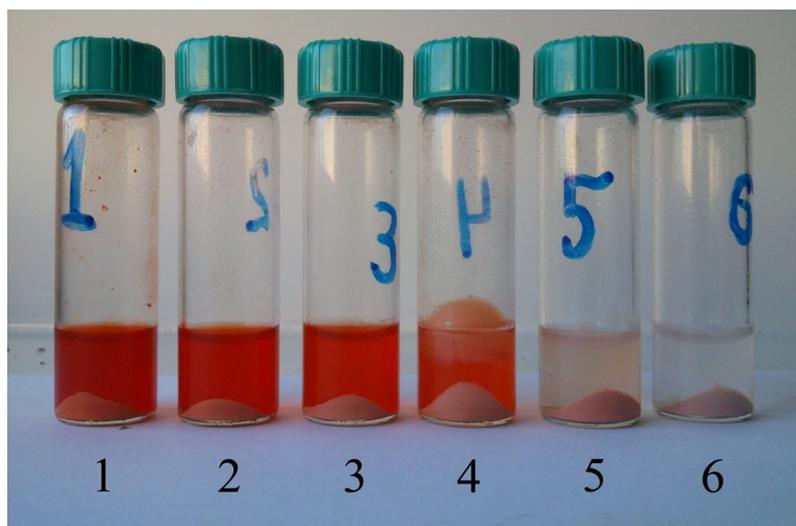


Рис. 3.1 Адсорбция КТ CdSe на поверхности ZnO фиксированной массы (0.05 г) из водных золей КТ CdSe различной концентрации: 1 – $4.6 \cdot 10^{-4}$, 2 – $2.3 \cdot 10^{-4}$, 3 – $1.15 \cdot 10^{-4}$, 4 – $0.57 \cdot 10^{-4}$, 5 – $0.28 \cdot 10^{-4}$, 6 – $0.14 \cdot 10^{-4}$ моль/л

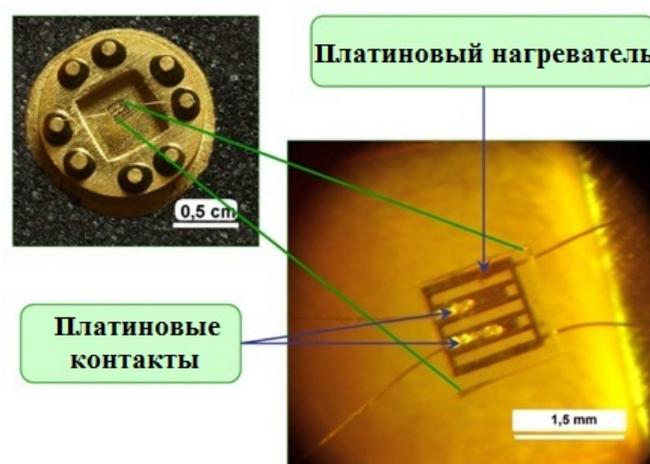


Рис. 3.2 Измерительный чип

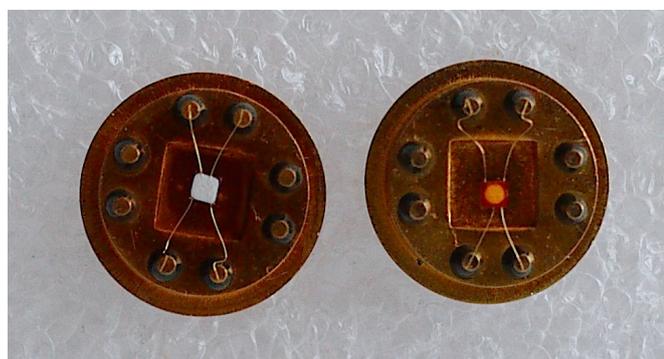


Рис. 3.3 Измерительный чип с нанесенной на него толстой плёнкой из нанокристаллического ZnO. Слева — до сенсibilизации, справа — после сенсibilизации КТ CdSe.

с помощью программ «STOE WinXPOW» и «GRAINS».

3.2.2. Низкотемпературная адсорбция азота

Измерение удельной площади поверхности $S_{уд}$ нанокристаллических оксидов проводили методом низкотемпературной адсорбции азота с использованием прибора Chemisorb 2750 (Micromeritics). Доступную для адсорбции площадь поверхности рассчитывали по модели BET (Brunauer, Emmett, Teller). Предварительно образцы помещали в кварцевую трубку и выдерживали в токе гелия (50 мл/мин) в течение 1 ч при 250°C. Затем через систему пропускали газовую смесь N_2/He (30 об.% N_2) – поток 12 мл/мин, для охлаждения использовали жидкий азот. Значения $S_{уд}$ (m^2/kg) использовали для оценки размера агрегатов наночастиц d_{BET} в предположении, что они имеют сферическую форму:

$$d_{BET} = \frac{6}{S_{уд} \times \rho} \quad (3.4)$$

где ρ – рентгеновская плотность соответствующего оксида металла, kg/m^3 .

3.2.3. Спектроскопия поглощения в видимом и УФ диапазоне

Спектроскопию поглощения в видимом и ультрафиолетовом диапазоне использовали для определения размера КТ CdSe и концентрации наночастиц в золе. Спектры оптического поглощения золь КТ CdSe снимали на спектрометре Varian Cary 50 в диапазоне 300–800 нм с шагом 1 нм, помещая золь КТ CdSe в кварцевую кювету с длиной оптического пути 1 см. Для определения концентрации золи КТ CdSe разбавляли таким образом, чтобы их оптическая плотность \mathcal{D} при λ_{1S} лежала в диапазоне 0.1–0.3. Из полученных спектров вычитали спектр поглощения дисперсионной среды (гексан или вода), затем отмечали положение максимума поглощения λ_{1S} , соответствующее низшему по энергии переходу $1S(e) \rightarrow 1S_{3/2}(h)$. Средний диаметр КТ CdSe вычисляли с использованием калибровочной зависимости из работы [104]. Зная средний диаметр КТ CdSe, их молярный коэффициент экстинкции ϵ_{1S} определяли с использованием калибровочной зависимости также из работы [104].

Молярную концентрацию КТ CdSe в золе определяли с помощью модифицированного закона светопоглощения [104], который позволял учитывать уширение линии поглощения вследствие полидисперсности квантовых точек:

$$C_{QD_CdSe} = \frac{\mathcal{D}}{l \cdot \epsilon_{1S}} \times \frac{\Delta E_{1S, HWHM}}{0.06} \quad (3.5)$$

Здесь $\Delta E_{1S, HWHM}$ – полуширина первого экситонного пика поглощения КТ CdSe на половине высоты этого пика, выраженная в эВ.

Из спектров поглощения также возможно оценить дисперсию по размерам КТ CdSe, поскольку основной причиной уширения полос поглощения является неоднородность кван-

товых точек по размерам. Предполагая гауссово распределение по размеру для КТ радиусом R , можно использовать формулу [105]:

$$\Gamma_i = 2\delta_r \Delta_i \quad (3.6)$$

где Γ_i — ширина линии поглощения на половине высоты, $\delta_r = \Delta R/R$, а $\Delta_i = E_{1S} - E_g$ — разница в энергии между низшим по энергии переходом в квантовых точках и шириной запрещённой зоны объёмного материала (для CdSe $E_g=1.74$ эВ).

Спектры оптического поглощения нанокристаллических оксидов металлов и нанокomпозитов с КТ CdSe, полученных на их основе, снимали на приборе Perkin-Elmer Lambda 35 в режиме диффузного отражения в диапазоне 300–800 нм с шагом 1 нм.

3.2.4. Спектроскопия поглощения в ИК диапазоне

Спектроскопию поглощения в ИК диапазоне с Фурье преобразованием использовали для анализа нанокристаллических оксидов металлов. Съёмку проводили на приборе Perkin Elmer Spectrum One в режиме пропускания, спектры записывали в диапазоне 400–4000 см^{-1} с шагом 1 см^{-1} . Образцы подготавливали следующим образом: 0.3–0.5 мг оксида металла растирали в ступке с 30 мг KBr (Aldrich, «for FTIR analysis»), полученную смесь прессовали в специальной форме.

3.2.5. Рентгенофлуоресцентный анализ

Метод рентгеновской флуоресценции использовали для определения элементного состава (Sn, Zn, In, Cd, Se) нанокomпозитов. Измерения проводили на настольном микро-рентгеновском спектрометре M1 Mistral производства Bruker. В данном приборе источником возбуждающего излучения является рентгеновская трубка с циркониевым анодом, поэтому все спектры образцов также содержали характеристические линии циркония (Zr $K\alpha_{1,2}$ и Zr $K\beta_1$). При измерениях были использованы следующие параметры: напряжение на трубке — 50 кВ; диаметр анализируемой области — 1.5 мм; время накопления сигнала — 2 мин. Для уменьшения фонового сигнала от предметного столика его накрывали пластиной из ПТФЭ толщиной 5 мм. Данный метод позволял анализировать состав как отдельно синтезированных нанокomпозитов, так и толстых нанокomпозитных плёнок непосредственно на измерительных чипах. При определении количественного состава использовались собственные калибровки прибора.

3.2.6. Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой

Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой была использована для определения состава нанокomпозитов $\text{MO}_x/\text{QD_CdSe}$ ($\text{MO}_x=\text{ZnO}$, SnO_2 , In_2O_3). Измерения проводили на квадрупольном масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой Agilent

7500С (Япония). Управление прибором осуществлялось персональным компьютером с помощью программного обеспечения ChemStation (версия G1834B) software package (Agilent Technologies). Для приготовления рабочих и градуировочных растворов использовали концентрированную азотную кислоту (65%) марки «Suprapur» (Merck, Германия) и деионированную воду Millipore Simplicity (Millipore, Франция) (18.2 МΩ/см).

Пробы нанокompозитов ZnO/QD_CdSe и In₂O₃/QD_CdSe разлагали смесью концентрированной HNO₃ и 30%-ной H₂O₂, взятых в объёмном соотношении 2:1. Определение содержания элементов проводили по изотопам ⁷⁷Se, ⁶⁴Zn, ⁶⁶Zn, ⁶⁸Zn, ¹¹⁰Cd, ¹¹²Cd, ¹¹⁵In.

Нанокompозиты на основе SnO₂ разлагали смесью концентрированных HCl, HF и HNO₃, взятых в объёмном соотношении 1:1:1. Навески нанокompозитов со смесью кислот помещали в герметичные ампулы и нагревали с помощью микроволнового излучения до 210°C. Определение содержания олова проводили по изотопам ¹¹⁸Sn и ¹²⁰Sn.

Разработка методики для определения состава нанокompозитов, получение экспериментальных данных и их обработка были выполнены доцентом кафедры аналитической химии Химического факультете МГУ имени М. В. Ломоносова, к. х. н. Филатовой Д. Г.

3.2.7. Электронная микроскопия

Электронная микроскопия была использована для решения следующих задач:

1. исследование микроструктуры нанокристаллических оксидов металлов;
2. определение размеров и морфологии КТ CdSe;
3. оценка степени заполнения поверхности оксидной матрицы квантовыми точками CdSe;
4. установление особенностей иммобилизации КТ CdSe на поверхности оксидной матрицы.

Микроструктура и размеры синтезированных КТ CdSe были исследованы с использованием просвечивающего электронного микроскопа LEO 912 AB Omega.

Исследования нанокompозитов проведены методом темнопольной просвечивающей растровой электронной микроскопии, полученной в электронах с большими углами рассеяния (*HAADF-STEM, high angle annular darkfield scanning transmission electron microscopy*). Полученные изображения дополнялись картой распределения элементов, полученной методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (*EDX, energy-dispersive X-ray spectroscopy*). Пробоподготовку проводили следующим образом: образцы нанокompозитов диспергировали в этаноле и несколько капель полученной суспензии помещали на медную сетку, покрытую перфорированным слоем углерода.

Нанокompозиты на основе ZnO и SnO₂ исследовали на микроскопе FEI Titan 80–300 с коррекцией аббераций, снабженного детектором Super-X, рабочее напряжение составляло 200 кВ. Исследования проведены проф. Абакумовым А. М. в университете Антверпена.

Наноконпозиты на основе In_2O_3 исследовали на микроскопе FEI Tecnaі Osiris с рабочим напряжением 200 кВ. Микроскоп также был снабжён детектором Super-X. Исследования проведены Марчевским А. В. под руководством проф. Абакумова А. М. в университете Антверпена.

3.2.8. Термический анализ

Термогравиметрический анализ нанокристаллических оксидов ZnO , SnO_2 и In_2O_3 проводили на приборе NETZSCH STA 449, совмещённом с масс-спектрометром QMS 409, который применяли для идентификации газообразных продуктов, выделяющихся при нагреве образцов. Образцы нагревали в токе аргона (30 мл/мин) со скоростью $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ в интервале температур от комнатной до 700°C .

3.2.9. Исследование фотопроводимости

Кинетика релаксации неравновесной фотопроводимости нанокристаллических оксидов и наноконпозитов исследована на образцах в виде толстых плёнок, нанесенных на измерительный чип (рисунки 3.2 и 3.3). Измерения проводили при комнатной температуре, в потоке сухого воздуха (относительная влажность 1%, скорость потока 100 мл/мин), на установке для проведения сенсорных измерений (описание установки в подразделе 3.2.10.). Для возбуждения фотопроводимости использовали зелёный светодиод с $\lambda_{\text{max}} = 530$ нм, спектр эмиссии которого представлен на рисунке 3.6.

Спектральную зависимость фотопроводимости исследовали в диапазоне 430–700 нм с шагом 5 нм на образцах, также изготовленных в виде толстых плёнок. Излучение от источника белого света мощностью 100 Вт пропускали через монохроматор MDR-206 для получения излучения с заданной длиной волны. Проводимость образцов измеряли на приборе Keithley 6517. Измерения проводили в атмосферном воздухе, при комнатной температуре.

Фотопроводимость σ_{ph} определяли следующим образом:

$$\sigma_{ph} = \frac{\sigma_{\lambda} - \sigma_{dark}}{\sigma_{dark}} \quad (3.7)$$

где σ_{λ} — проводимость образца при данной длине волны, σ_{dark} — темновая проводимость образца. Исследования выполнены к. ф.-м. н. Дроздовым К. А. на кафедре низких температур Физического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

3.2.10. Исследование сенсорных свойств

Наиболее важной частью работы являлось исследование сенсорных свойств синтезированных наноконпозитных материалов по отношению к различным газам. Особенностью сенсорных измерений являлось то, что их проводили при комнатной температуре

(без дополнительного нагрева чувствительного слоя) и при подсветке чувствительного слоя маломощным источником видимого излучения.

Установка для сенсорных измерений состояла из следующих элементов: источники газов, блок управления газовыми потоками, установка для измерения сопротивления сенсоров, блок управления подсветкой и измерительная ячейка. Взаимосвязь этих элементов показана на рисунке 3.4.

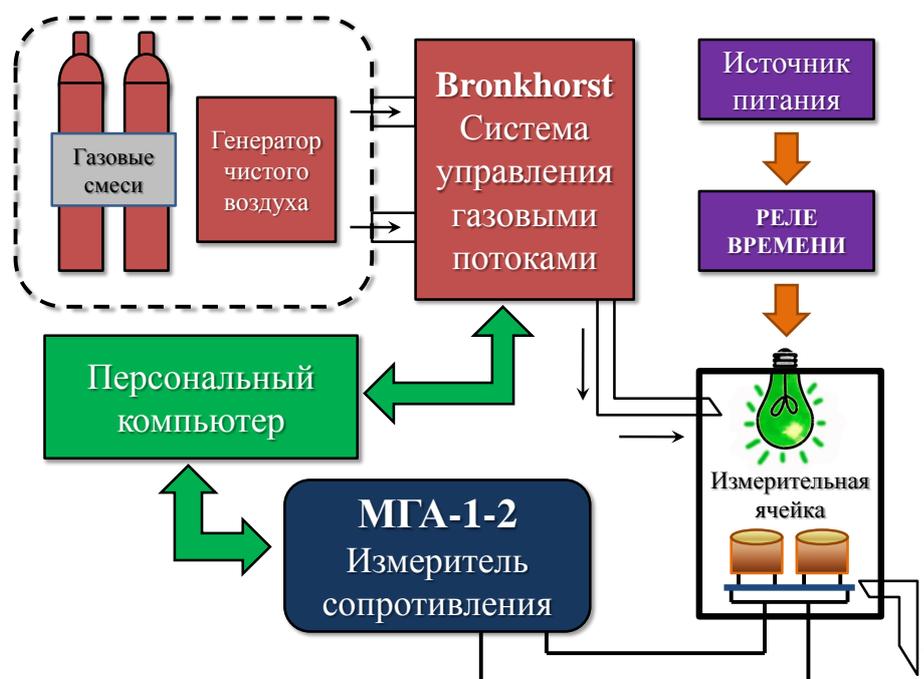


Рис. 3.4 Принципиальная схема установки для сенсорных измерений.

Для измерений использовались следующие поверочные газовые смеси:

1. NO_2 в N_2 , концентрация NO_2 20.4 ± 0.9 ppm
2. CO в N_2 , концентрация CO 130 ± 3 ppm

Для исследования сенсорных свойств нанокompозитов при постоянной подсветке (см. подраздел 4.3.2.2.) был изготовлен прототип сенсора, который состоял из измерительного чипа (рисунок 3.3), в верхней части которого был закреплён маломощный светодиод таким образом, что его линза располагалась на расстоянии порядка 1 мм от чувствительного слоя сенсора (рисунок 3.5). Данный светодиод обладал малым углом рассеяния излучаемого света (15°), что позволяло сфокусировать почти весь излучаемый свет на чувствительном слое сенсора и тем самым максимально эффективно использовать световую энергию.

Для получения определённой концентрации газа поверочные газовые смеси разбавляли воздухом, полученным с помощью генератора чистого воздуха ГЧВ-1. Относительная влажность такого воздуха при комнатной температуре составляла 1%. Для управления потоками газов использовали контроллеры фирмы «Bronkhorst», которые позволяли задавать



Рис. 3.5 Внешний вид прототипа газового сенсора

скорость потока в диапазонах 0–10 мл/мин с точностью ± 0.01 мл/мин или 0–1000 мл/мин с точностью ± 1 мл/мин. Программное обеспечение для управления контроллерами с помощью персонального компьютера позволяло также управлять пропускной способностью контроллеров по расписанию. Для соединения элементов газовой схемы использовали трубки из полипропилена и детали из нержавеющей стали.

Измерительная ячейка представляла собой стеклянный цилиндр, в нижней части которого находились сенсоры, а над ними, на расстоянии 4–5 см располагался источник излучения — светодиод. Для входа и выхода газовой смеси предусмотрены отдельные отверстия. Объём ячейки составлял 50 см^3 .

Измерение электрического сопротивления сенсоров проводили с помощью прибора МГА-1-2, позволяющего вести запись в файл значений сопротивлений одновременно четырёх сенсоров с частотой 0.1 с^{-1} . Верхняя граница измеряемого сопротивления составляла $\sim 1 \text{ ГОм}$.

Для подсветки сенсоров использовали светодиод с $\lambda_{\text{max}}=530 \text{ нм}$. Спектр эмиссии этого светодиода, измеренный с помощью спектрофлуориметра Ocean Optics USB2000+VIS-NIR, представлен на рисунке 3.6. Как видно, длина волн излучаемого светодиодом света лежит в интервале 500–600 нм, что, преимущественно, отвечает зелёному участку видимого спектра. При этом 95% интенсивности приходится на кванты света, энергия которых лежит в диапазоне 2.06–2.48 эВ.

Принципиальная схема блока подсветки показана на рисунке 3.7. Питание светодиода осуществляли с помощью универсального источника постоянного тока. В цепь также был включён амперметр А1 и прецизионный переменный резистор R1, позволяющий плавно регулировать ток в цепи. Автоматическое реле циклического действия К1 позволяло периодически размыкать и замыкать цепь по заданной программе.

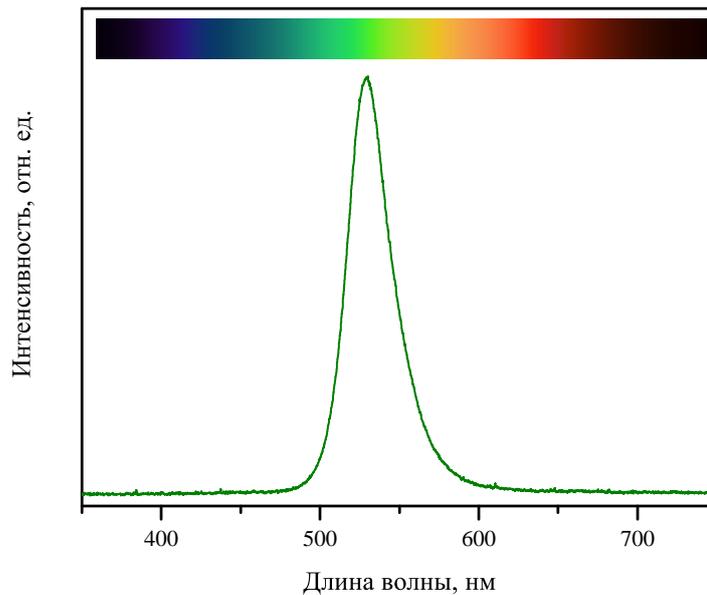


Рис. 3.6 Спектр эмиссии зелёного светодиода, использованного для подсветки в сенсорных измерениях.

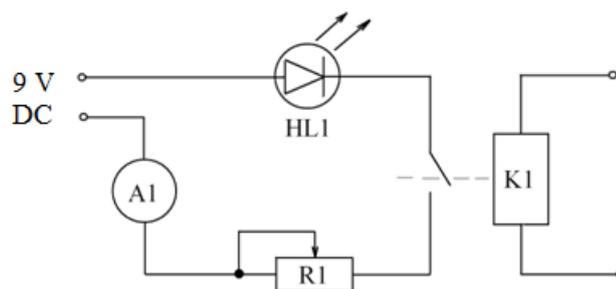


Рис. 3.7 Принципиальная схема блока подсветки

Температура чувствительного слоя сенсора определялась температурой среды, которая поддерживалась на уровне $25 \pm 2^\circ\text{C}$. Суммарная скорость потока газа через ячейку во всех измерениях была 100 мл/мин. Режимы подсветки были следующие:

1. Постоянная подсветка, при которой образцы в процессе сенсорных измерений непрерывно освещались.
2. Периодическая подсветка, при которой светодиод периодически включался и выключался. Период включения и выключения составлял 2 или 6 мин.

Глава 4

Результаты и их обсуждение

4.1. Физико-химические параметры синтезированных материалов

4.1.1. Нанокристаллические оксиды металлов

4.1.1.1. Кристаллическая структура и микроструктура ZnO

Осадок, образующийся при смешении растворов $Zn(CH_3COO)_2$ и NH_4HCO_3 , имеет сложный фазовый состав и характеризуется большим числом рефлексов на рентгеновской дифрактограмме (рисунок 4.1). Только некоторые из этих рефлексов удаётся отнести к определённым кристаллическим фазам. Так, рефлексы при дифракционных углах 13.07 , 28.43 , 32.85 , 36.11 и 54.30° , предположительно относятся к фазе $Zn_5(CO_3)_3(OH)_6$, при 12.38 , 20.18 и 22.52° — к $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, при 22.15 и 33.33° — к фазе $ZnCO_3$.

Отжиг осадка при $300^\circ C$ приводит к образованию однофазного образца — ZnO со структурой вюрцита. Размеры ОКР, рассчитанные по уравнению (3.2) лежат в диапазоне 15–20 нм. ПЭМ также подтверждает, что полученный оксид цинка состоит из кристаллитов со средними размерами порядка 10–20 нм, объединённых в агломераты (рисунок 4.2).

Удельная площадь поверхности данного образца составляет 20–25 м²/г. Оценка среднего диаметра агломератов по формуле (3.4) даёт значения $d_{ВЕТ}$ порядка 50 нм (при $\rho_{ZnO}=5.61$ г/см³).

4.1.1.2. Кристаллическая структура и микроструктура SnO₂

По данным рентгеновской дифракции высушенный при $100^\circ C$ осадок α -оловянной кислоты даёт сильно уширенные рефлексы (рисунок 4.3), положение которых соответствует фазе SnO₂ со структурой рутила. Других рефлексов, указывающих на присутствие в образце дополнительных кристаллических фаз, на дифрактограмме не наблюдается.

Результатом отжига при $300^\circ C$ является укрупнение частиц, о котором свидетель-

ствует уменьшение ширины рефлексов. Размеры ОКР для образца SnO₂-300 лежат в диапазоне 3–4 нм. По данным ПЭМ образцы состоят из кристаллитов со средними размерами 4–6 нм, имеющих близкую к сферической форму (рисунок 4.4).

Удельная площадь поверхности нанокристаллического SnO₂ составляет 90–100 м²/г. Средний диаметр агломератов, оцененный из этого значения по формуле (3.4) составляет 9 нм (при $\rho_{\text{SnO}_2}=6.95$ г/см³).

4.1.1.3. Кристаллическая структура и микроструктура In₂O₃

Согласно данным рентгеновской дифракции, гидроксид индия при сушке уже при 100°C подвергается разложению с образованием In₂O₃ с кубической кристаллической структурой (биксбиит). Отжиг при 300°C приводит к укрупнению частиц без изменения фазового состава образца (рисунок 4.5). Средний размер ОКР при этом увеличивается от 6–7 до 9–10 нм. ПЭМ показывает наличие агломератов, состоящих из кристаллитов размером до 10 нм.

Удельная площадь поверхности нанокристаллического In₂O₃ составляет — 35–45 м²/г. Средний диаметр агломератов, рассчитанный по формуле (3.4) составляет 23 нм (при $\rho_{\text{In}_2\text{O}_3}=7.18$ г/см³).

В целом можно сделать вывод, что использованные методы синтеза позволили получить индивидуальные оксиды металлов в высокодисперсном (нанокристаллическом) состоянии. Обращает на себя внимание, что, несмотря на сходные условия и методы получения, параметры микроструктуры образцов существенно различны (таблица 4.1). Хотя нанокристаллы и не образуют агломератов правильной сферической формы (как это видно из данных ПЭМ), расчёт величины d_{BET} позволяет оценить степень агломерации наночастиц в образцах в целом. При этом отношение $d_{\text{BET}}/d_{\text{XRD}}$ для всех трёх оксидов составляет порядка 2–3, что может быть указанием на близкую степень агломерации нанокристаллов в них.

Таблица 4.1 Параметры микроструктуры нанокристаллических оксидов металлов — средний размер кристаллитов d_{XRD} , удельная площадь поверхности $S_{\text{уд}}$, средний размер агрегатов в сферическом приближении d_{BET} .

Матрица	d_{XRD} , нм	$d_{\text{ТЕМ}}$, нм	$S_{\text{уд}}$, м ² /г	d_{BET} , нм
ZnO-300	15–20	10–15	20–22	50
SnO ₂ -300	3–4	3–5	80–100	9
In ₂ O ₃ -300	9–10	5–7	30–35	23

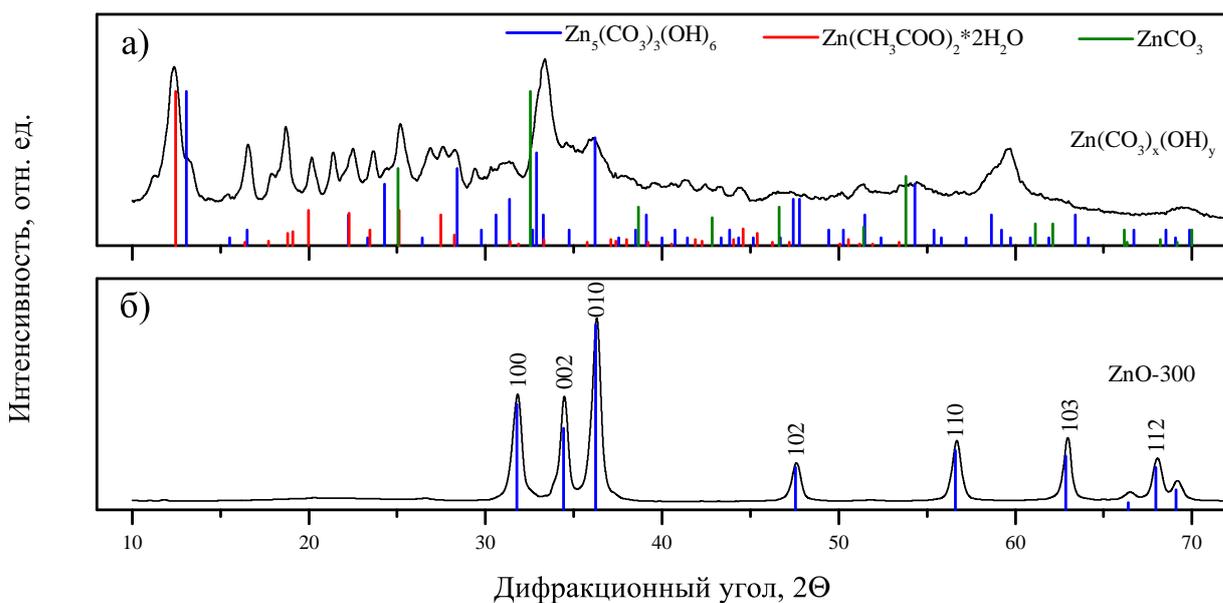


Рис. 4.1 а) — дифрактограмма осадка, полученного при взаимодействии $Zn(CH_3COO)_2$ и NH_4HCO_3 , синим показано положение рефлексов фазы $Zn_5(CO_3)_3(OH)_6$ (C19-1458), красным — $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (C33-1464), зелёным — фазы $ZnCO_3$ (C8-449). б) — дифрактограмма осадка после отжига при $300^\circ C$, синим отмечены положения рефлексов стандарта ZnO со структурой вюрцита. Над рефлексами подписаны индексы hkl .

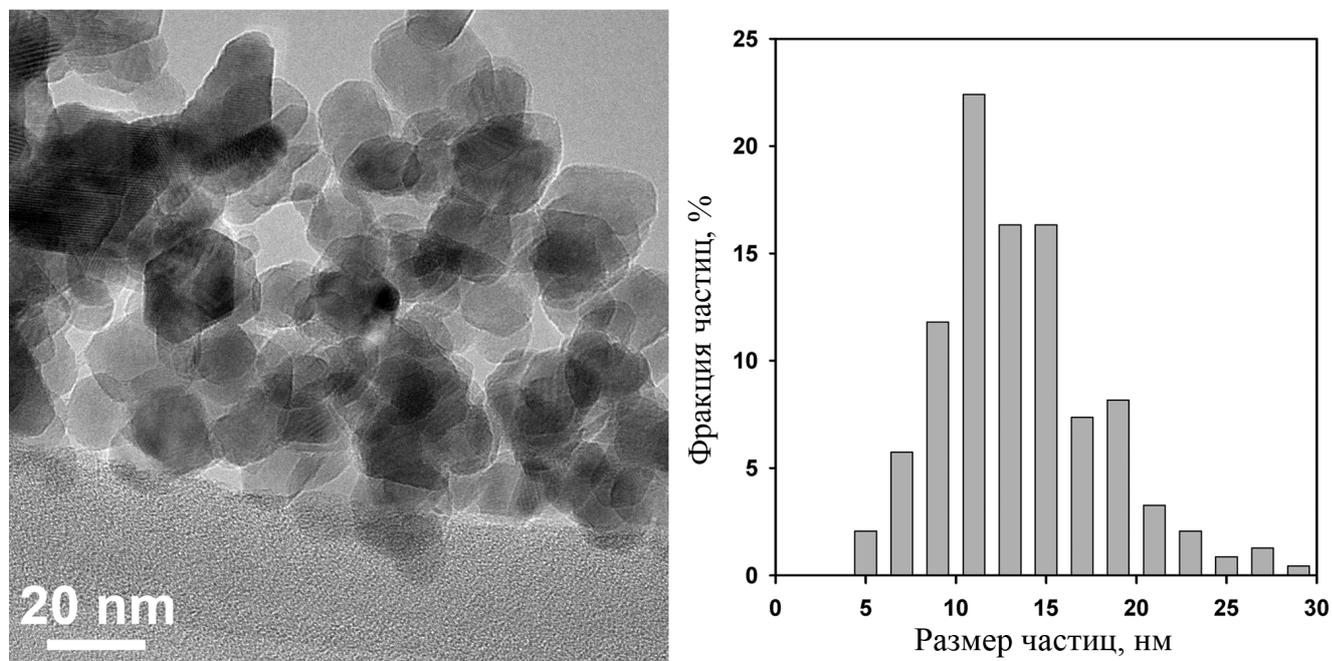


Рис. 4.2 Изображение зёрен нанокристаллического ZnO , полученное методом ПЭМ и диаграмма распределения частиц по размерам.

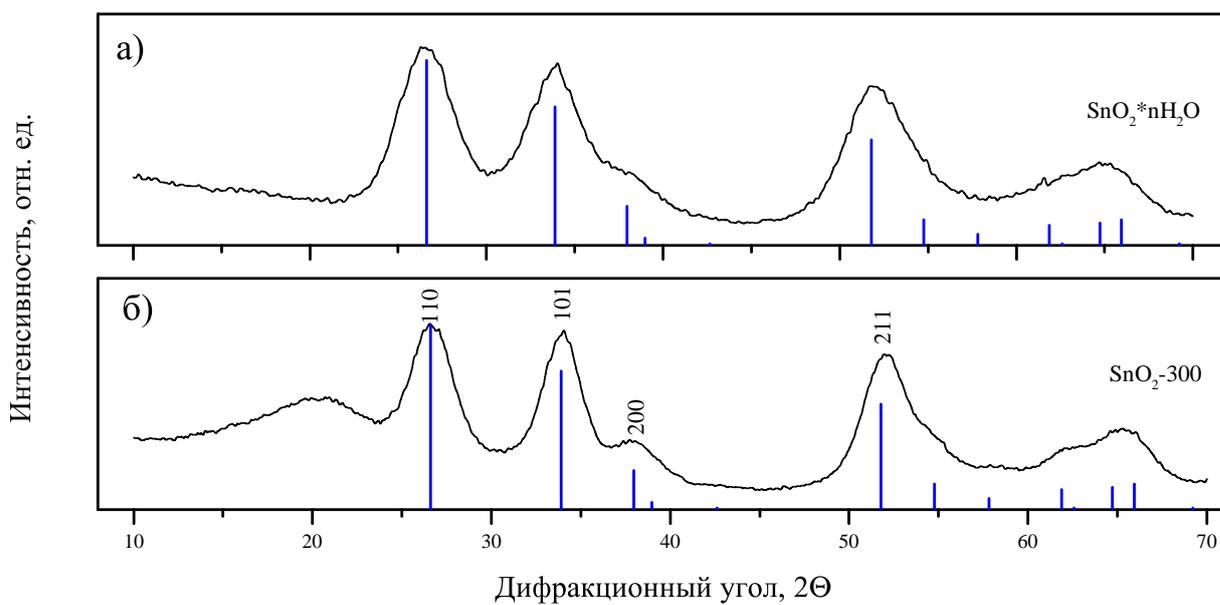


Рис. 4.3 а) — дифрактограмма осадка α -оловянной кислоты. б) — SnO_2 после отжига при 300°C . Синими отмечены положения рефлексов стандарта SnO_2 со структурой рутила (C41-1445). Над рефлексами подписаны индексы hkl .

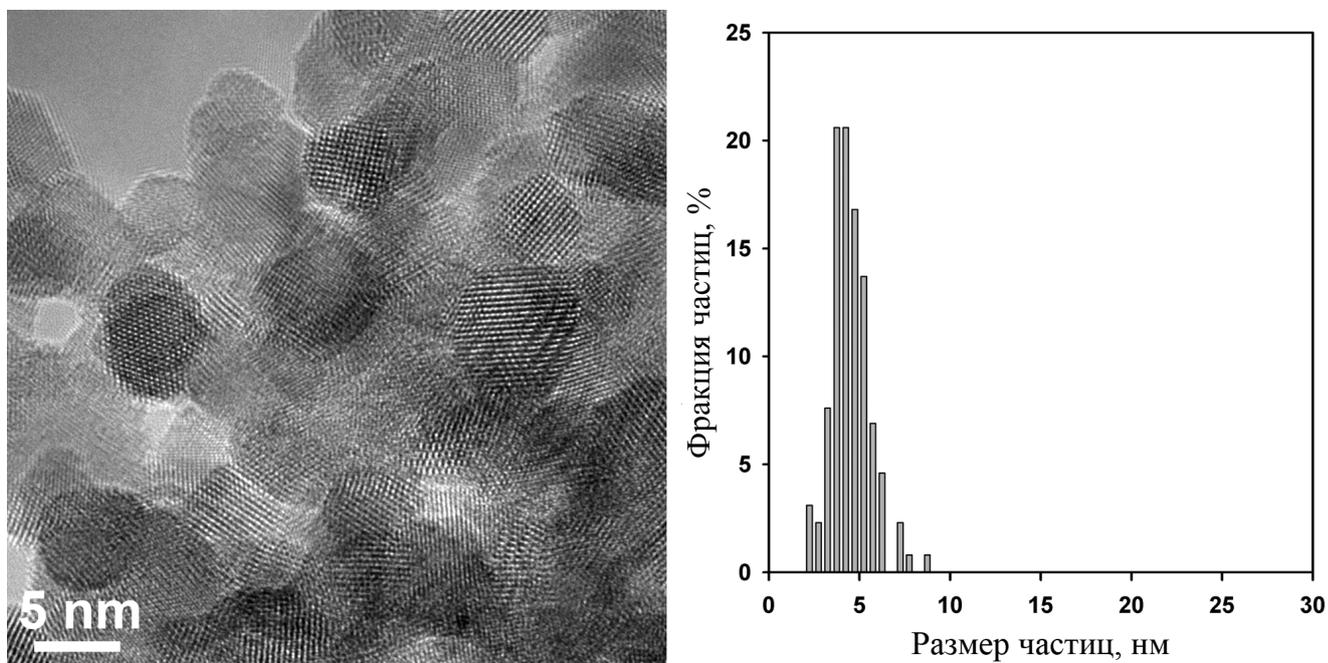


Рис. 4.4 Изображение зёрен нанокристаллического SnO_2 , полученное методом ПЭМ и диаграмма распределения частиц по размерам.

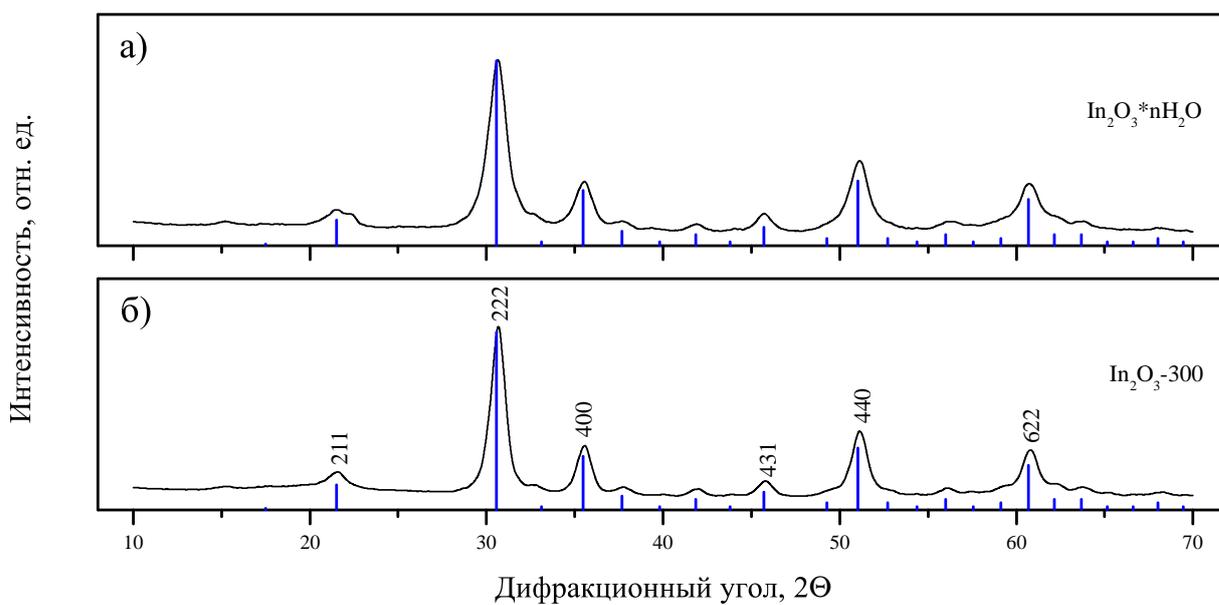


Рис. 4.5 а) — дифрактограмма осадка $\text{In}(\text{OH})_3$. б) — дифрактограмма In_2O_3 после отжига при 300°C . Синим отмечены рефлексы от стандарта In_2O_3 со структурой биксбита (С6-416). Над рефлексами подписаны индексы hkl .

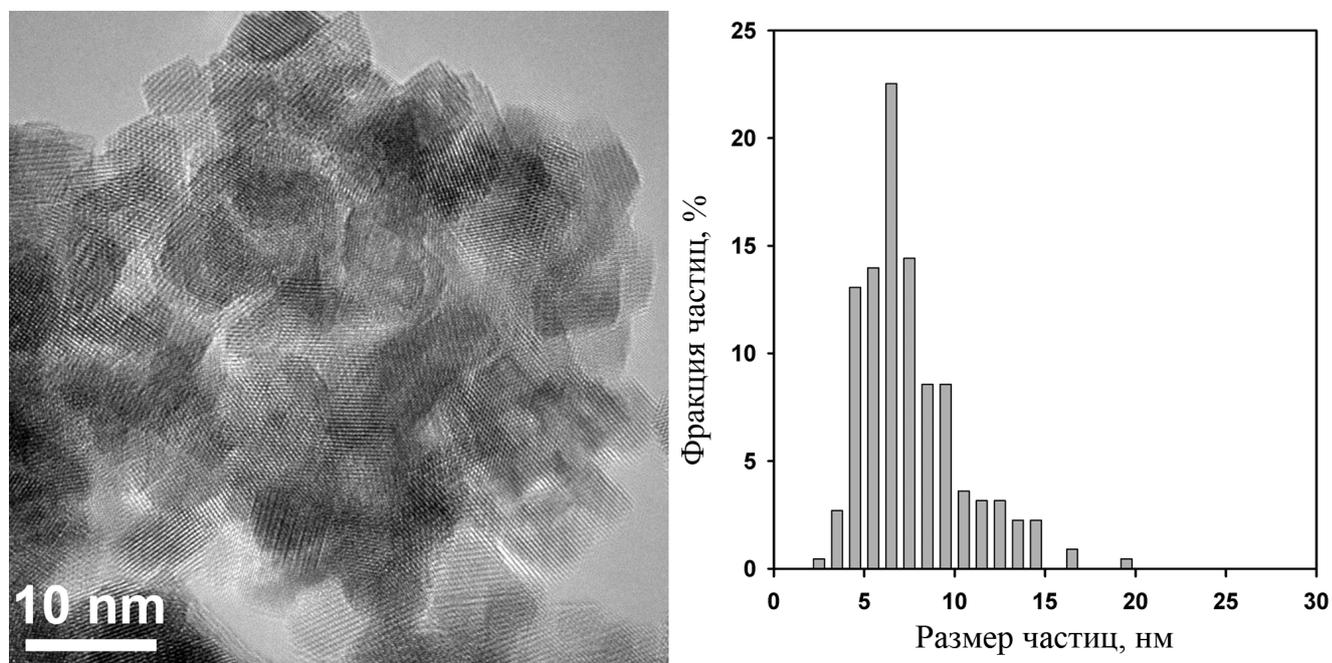


Рис. 4.6 Изображение зёрен нанокристаллического In_2O_3 , полученное методом ПЭМ и диаграмма распределения частиц по размерам..

4.1.2. Полупроводниковые квантовые точки CdSe

4.1.2.1. Оптические свойства и размеры КТ CdSe

На рисунке 4.7 показаны спектры поглощения золей: (1) — КТ CdSe, стабилизированных олеиновой кислотой и диспергированных в гексане; (2) — КТ CdSe, стабилизированных МРА и диспергированных в щелочной водной среде. Спектры по форме очень близки и имеют вид, характерный для нанокристаллов сферической формы. На них отчетливо проявляется максимум поглощения, отвечающий переходу $1S(e) \rightarrow 1S_{3/2}(h)$, а также заметен перегиб, который, вероятно, относится к переходу $1P(e) \rightarrow 1P_{3/2}(h)$ [83]. Положение первого максимума поглощения для образцов немного отличается: для квантовых точек, стабилизированных олеиновой кислотой $\lambda_{1S}=536$ нм, в то время как для квантовых точек, стабилизированных МРА, $\lambda_{1S}=540$ нм. Точное положение второго максимума поглощения определить затруднительно, для обоих образцов $\lambda_{1P} \approx 430$ нм.

Сдвиг экситонного максимума поглощения КТ CdSe в результате замены стабилизатора может быть следствием двух причин:

1. изменение фракционного состава золя квантовых точек в процессе замены оболочки, в результате чего из исходной фракции исчезают более мелкие или более крупные (относительно среднего размера) нанокристаллы;
2. влияние на оптические свойства квантовых точек природы стабилизатора (или дисперсионной среды).

Судя по тому, что форма спектров поглощения образцов QD_CdSe(ole) и QD_CdSe(MPA), а также ширина максимумов поглощения при λ_{1S} существенно не меняются, можно предположить, что наблюдаемый батохромный сдвиг связан с изменением типа используемого стабилизатора. Подобный сдвиг максимума поглощения при замене неполярной оболочки на полярную наблюдали и другие авторы: на нанокристаллах CdSe (на 10 нм) [106], PbS (на 50 нм) [107]. Поскольку при замене стабилизатора на поверхности квантовой точки возникает электрический заряд, одной из возможных причин изменения энергии оптического перехода $1S(e) \rightarrow 1S_{3/2}(h)$ является квантово-размерный эффект Штарка [108; 109], т. е. изменение энергии электронных уровней под воздействием внешнего электрического поля.

Из положения первого максимума поглощения можно определить размер квантовых точек (см. подраздел 3.2.3.). Определение размера следует проводить по спектру образца QD_CdSe(ole), поскольку в работе [104] калибровочные кривые также приведены для золей в неполярной фазе. Значению 536 нм соответствует средний диаметр 2.8 нм. Молярный коэффициент экстинкции ϵ_{1S} квантовых точек такого размера составляет 1.9×10^5 моль/(л·см).

Из спектра поглощения также возможно оценить дисперсию КТ CdSe по размерам. Первый максимум поглощения образца QD_CdSe(ole) может быть удовлетворительно аппроксимирован функцией Гаусса (рисунок 4.8). Ширина линии на половине высоты (Γ_i) составляет 0.15 эВ, $E_{1S}=2.3$ эВ. По формуле (3.6) получаем:

$$\frac{\Delta_R}{R} = \frac{\Gamma_i}{2\Delta_i} = \frac{0.17}{2(2.3 - 1.74)} \approx 0.15 \quad (4.1)$$

Таким образом, для синтезированных нанокристаллов радиусом 1.40 нм среднеквадратичное отклонение Δ_R составляет 0.21 нм. Другими словами, диаметр 68.2% нанокристаллов лежит в диапазоне 2.38–3.22 нм. Приведенные выше вычисления верны, если распределение нанокристаллов по размерам в действительности является нормальным.

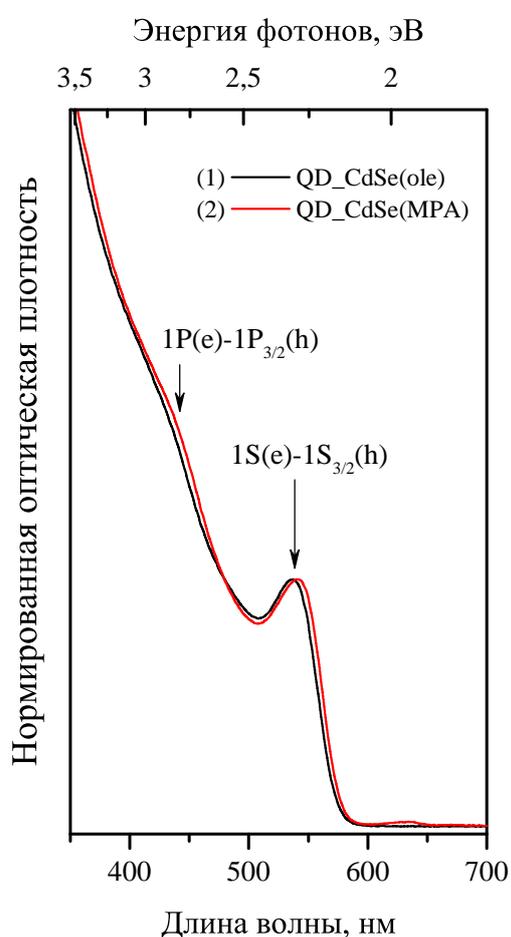


Рис. 4.7 Спектры поглощения КТ CdSe: стабилизированных олеиновой кислотой (чёрная кривая) и МРА (красная кривая). Спектры нормированы на максимум поглощения при λ_{1S} .

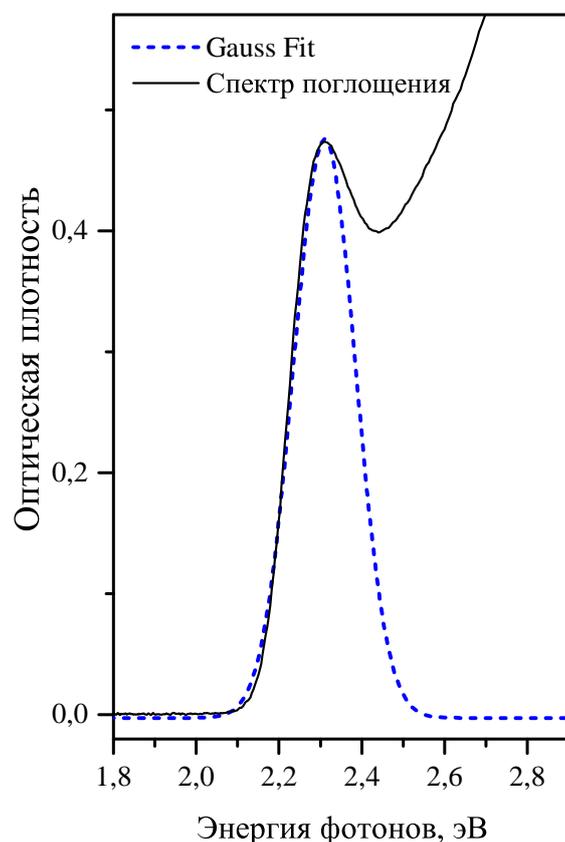


Рис. 4.8 Аппроксимация первого пика поглощения КТ CdSe функцией Гаусса.

4.1.2.2. Кристаллическая структура и морфология КТ CdSe

Нанокристаллы селенида кадмия могут иметь как кубическую (сфалерит), так и гексагональную структуру (вюрцит). Из данных, полученных методом рентгеновской дифракции, следует, что синтезированные КТ CdSe обладают структурой сфалерита (рисунок 4.9). Все рефлексы, наблюдаемые на дифрактограмме, относятся к данной фазе. Размер, рассчитанный из уширения рефлексов (уравнение 3.2) составляет 3.0 нм.

На изображениях, полученных методом ПЭМ (рисунок 4.10) видно, что КТ CdSe имеют близкую к сферической форму и обладают достаточно узким распределением по размерам. Размеры отдельных нанокристаллов также находятся в соответствии со значениями, определёнными из оптического поглощения и рентгеновской дифракции.

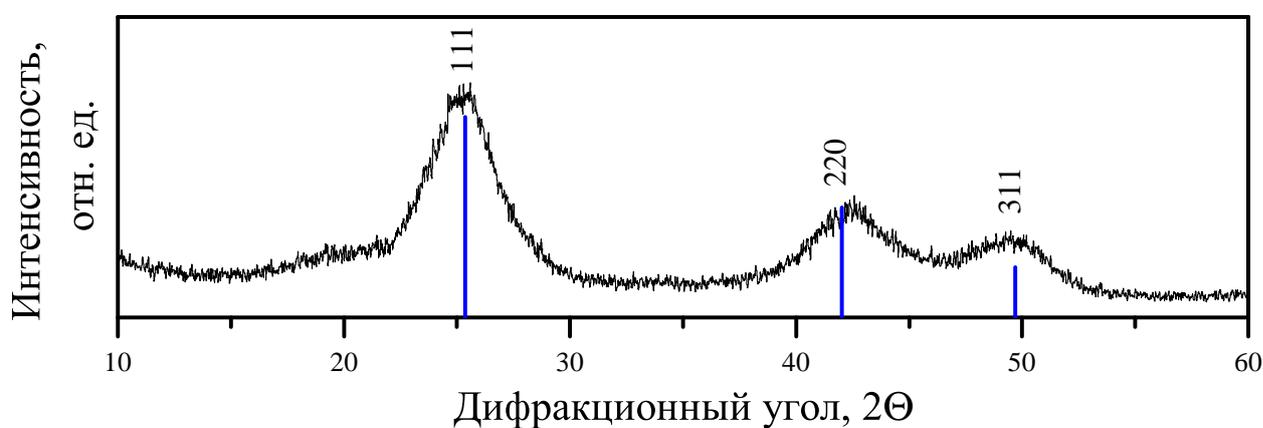


Рис. 4.9 Дифрактограмма образца QD_CdSe(ole). Синим показаны рефлексы от стандарта CdSe со структурой сфалерита (C19-191). Над рефлексами подписаны индексы hkl.

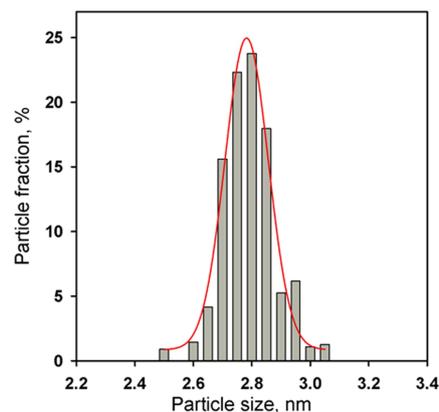
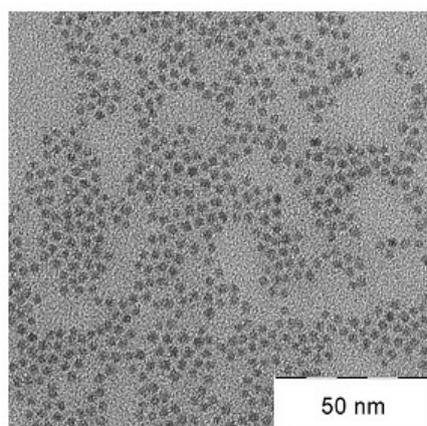


Рис. 4.10 Изображение нанокристаллов CdSe, полученное методом ПЭМ, и диаграмма распределения нанокристаллов по размерам.

4.1.3. Наноконпозиты $\text{MO}_x/\text{QD_CdSe}$ ($\text{MO}_x=\text{ZnO}, \text{SnO}_2, \text{In}_2\text{O}_3$)

4.1.3.1. Элементный состав наноконпозитов $\text{MO}_x/\text{QD_CdSe}$ ($\text{MO}_x=\text{ZnO}, \text{SnO}_2, \text{In}_2\text{O}_3$)

Данные о концентрации элементов в растворах проб, определённые методом ICP-MS, представлены в таблице 4.2. Элементный состав наноконпозита $\text{SnO}_2/\text{QD_CdSe}$ (MPA) определили методом РФЛА. Анализу методом РФЛА подвергли также образец $\text{SnO}_2/\text{QD_CdSe}$ (ole), для которого было известно содержание элементов из данных ICP-MS, что позволило провести калибровку для данной системы. Тогда количественный состав образца $\text{SnO}_2/\text{QD_CdSe}$ (MPA) может быть найден через отношение площадей пиков Se $K\alpha_{1,2}$, Cd $K\alpha_{1,2}$ и Sn $K\alpha_{1,2}$ между обоими образцами. Спектры РФЛА образцов $\text{SnO}_2/\text{QD_CdSe}$ (MPA) и $\text{SnO}_2/\text{QD_CdSe}$ (ole) показаны на рисунке 4.11.

Таблица 4.2 Концентрация элементов в пробах наноконпозитов по данным ICP-MS.

Наноконпозит	Se, мкг/л	Cd, мкг/л	M(In,Sn,Zn), мкг/л
$\text{In}_2\text{O}_3/\text{QD_CdSe}$ (ole)	43±3	107±6	430±30
$\text{In}_2\text{O}_3/\text{QD_CdSe}$ (MPA)	45±4	66±4	970±60
$\text{ZnO}/\text{QD_CdSe}$ (ole)	10±0.7	29±0.2	340±20
$\text{ZnO}/\text{QD_CdSe}$ (MPA)	2±0.1	5.2±0.3	500±30
$\text{SnO}_2/\text{QD_CdSe}$ (ole)	2.4±0.1	14±0.1	1300±60

Мольное отношение Cd : Se Из данных, представленных в таблице 4.2, можно оценить мольное соотношение между кадмием и селеном для каждого из наноконпозитов. Считая, что концентрация элементов в анализируемой пробе C (мкг/л) пропорциональна их концентрации в наноконпозите, можно записать:

$$\frac{\nu_{Cd}}{\nu_{Se}} = \frac{C_{Cd}/M_{Cd}}{C_{Se}/M_{Se}} = \frac{C_{Cd}}{C_{Se}} \times \frac{M_{Se}}{M_{Cd}} \quad (4.2)$$

где M_{Se} и M_{Cd} — молярные массы селена и кадмия соответственно. Рассчитанные значения представлены в таблице 4.3. Видно, что все наноконпозиты, за исключением $\text{In}_2\text{O}_3/\text{QD_CdSe}$ (MPA), содержат избыток кадмия по отношению к селену. Этот избыток может быть вызван присутствием в золе непрореагировавшего прекурсора — олеата кадмия, который в процессе синтеза наноконпозитов также способен адсорбироваться на поверхности оксидов металлов. Согласно другой точки зрения, которая высказывается в ряде литературных источников, избыточное содержание кадмия может возникать в результате изменения стехиометрии поверхности нанокристаллов CdSe [104; 110; 111].

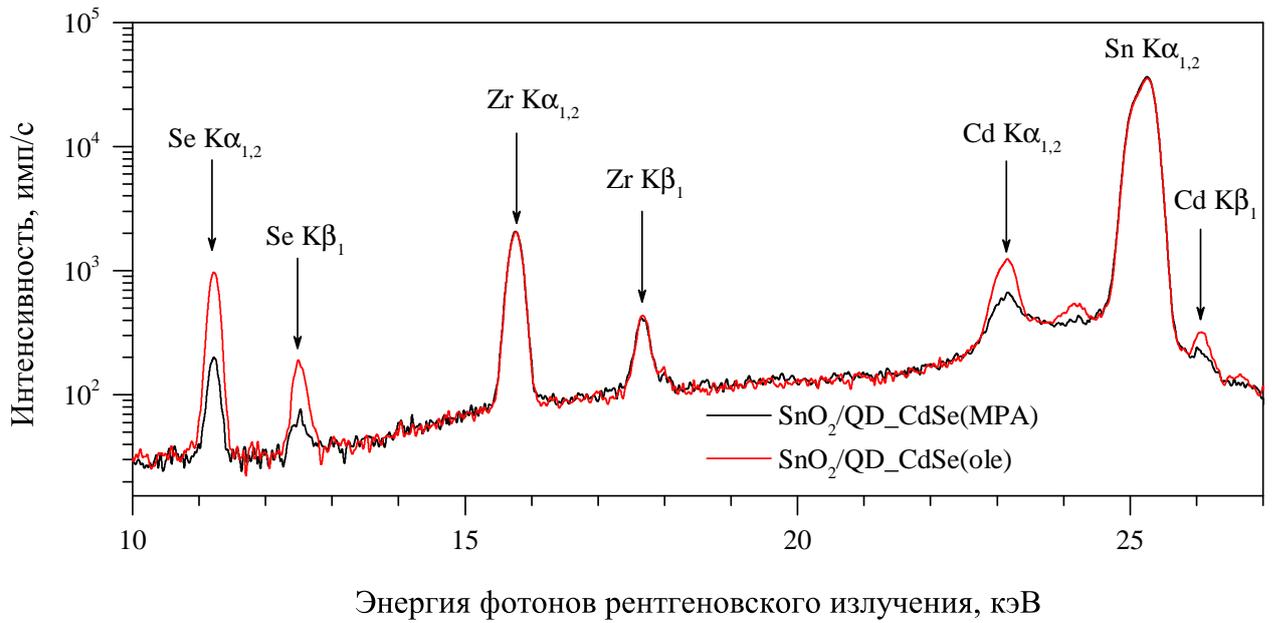


Рис. 4.11 Спектры рентгеновской флуоресценции образцов $\text{SnO}_2/\text{QD-CdSe}(\text{MPA})$ и $\text{SnO}_2/\text{QD-CdSe}(\text{ole})$

Массовая доля CdSe в нанокompозитах Поскольку нанокompозиты содержат избыток кадмия по отношению к селену, рассчитывать содержание CdSe следует, основываясь на данных о содержании селена (который находится «в недостатке»).

Для каждой из проб определим количество содержащегося в них селена:

$$\nu_{Se} = \frac{V \times C_{Se}}{M_{Se}} \quad (4.3)$$

где V — объём пробы, который можно принять равным 1 л. Стехиометрия CdSe требует, чтобы количество кадмия в пробе было равно количеству селена, т. е. $\nu_{Cd} = \nu_{Se}$. Из этого условия определим массу кадмия в 1 л раствора, соответствующую отношению $\nu_{Cd} : \nu_{Se} = 1 : 1$:

$$m_{Cd}^\dagger = \nu_{Cd} \times M_{Cd} \quad (4.4)$$

Вычислим теперь массовую долю CdSe. Как и прежде мы полагаем, что используемые массы элементов относятся к 1 л раствора. Это позволяет оперировать числами непосредственно из таблицы 4.2:

$$\omega_{CdSe}^* = 100\% \times \frac{V \times C_{Se} + V \times C_{Cd}^\dagger}{V \times C_{Se} + V \times C_{Cd}^\dagger + V \times C_{met}} = 100\% \times \frac{m_{Se} + m_{Cd}^\dagger}{m_{Se} + m_{Cd}^\dagger + m_{met}} \quad (4.5)$$

Величины с индексом *met* относятся к цинку, олову или индию — в зависимости от того, для какого нанокompозита производится расчёт. Масса кадмия отмечена символом «†», чтобы подчеркнуть, что это не экспериментальная величина из таблицы 4.2, а рассчитанная в

стехиометрическом соответствии с количеством селена в пробе по уравнению 4.4. Массовая доля CdSe отмечена звёздочкой, потому что рассчитанные по уравнению 4.5 значения соответствуют содержанию CdSe относительно чистых металлов (Zn, Sn или In). Чтобы определить массовую долю CdSe относительно оксидов этих металлов, нужно учесть массу кислорода и прибавить её к знаменателю формулы 4.5:

$$\omega_{CdSe} = 100\% \times \frac{m_{Se} + m_{Cd}^{\dagger}}{m_{Se} + m_{Cd}^{\dagger} + m_{met} + m_O} \quad (4.6)$$

Масса кислорода определяется количеством металла и стехиометрией его оксида. Для её определения воспользуемся следующей формулой:

$$m_O = n_{met} \times \nu_{met} \times M_O = n_{met} \times \frac{m_{met}}{M_{met}} \times M_O \quad (4.7)$$

здесь M_O — молярная масса кислорода (16 г/моль), n_{met} — стехиометрический коэффициент, который для ZnO равен 1, для In_2O_3 — 1.5, а для SnO_2 — 2. Рассчитанные таким образом массовые доли CdSe в нанокompозитах приведены в таблице 4.3.

Поверхностная концентрация КТ CdSe в нанокompозитах Знание массовой доли CdSe в нанокompозитах, а также удельной площади поверхности оксидов металлов позволяет оценить число иммобилизованных квантовых точек на единицу поверхности оксида металла. Для этого определим сначала массу одной квантовой точки радиусом r .

$$m_{QD_CdSe} = \rho \times V = \rho \times \frac{4}{3}\pi r^3 \quad (4.8)$$

при $r = 1.4 \times 10^{-7}$ см, $\rho = 5.82$ г/см³ (плотность объёмного CdSe) получим:

$$m_{QD_CdSe} = 6.69 \times 10^{-20} \text{ г}$$

Тогда поверхностная концентрация квантовых точек Υ равна:

$$\Upsilon = \frac{\omega_{CdSe}/m_{QD_CdSe}}{(100 - \omega) \times S_{уд}} \quad (4.9)$$

Рассчитанные значения Υ приведены в таблице 4.3.

Из полученных значений возможно оценить степень заполнения поверхности оксида металла квантовыми точками Λ в предположении, что квантовые точки не образуют агрегатов:

$$\Lambda = \pi r^2 \times \Upsilon \quad (4.10)$$

Рассчитанные для каждого нанокompозита значения Λ также приведены в таблице 4.3.

Таблица 4.3 Параметры синтезированных наноконпозитов: $\nu_{Cd} : \nu_{Se}$ — мольные отношения кадмия к селену в наноконпозитах; ω_{CdSe} — массовая доля CdSe в наноконпозитах, %; Υ — поверхностная концентрация КТ CdSe в наноконпозитах, m^{-2} ; Λ — степень заполнения поверхности оксида металла квантовыми точками CdSe, %

Наноконпозит	$\nu_{Cd} : \nu_{Se}$	ω_{CdSe} , %	Υ , m^{-2}	Λ , %
In ₂ O ₃ /QD_CdSe(ole)	1.74	16.7	8.5×10^{16}	52.3
In ₂ O ₃ /QD_CdSe(MPA)	1.00	8.5	3.9×10^{16}	24.0
ZnO/QD_CdSe(ole)	2.03	5.4	3.9×10^{16}	24.0
ZnO/QD_CdSe(MPA)	1.83	0.8	5.3×10^{15}	3.3
SnO ₂ /QD_CdSe(ole)	4.10	0.3	5.3×10^{14}	0.3
SnO ₂ /QD_CdSe(MPA)	10.5	0.05	1.0×10^{14}	0.1

Влияние типа золя на содержание КТ CdSe в наноконпозитах Из таблицы 4.3 видно, что для одной и той же матрицы использование водного золя квантовых точек приводит к меньшему содержанию CdSe в наноконпозитах. Причины этого могут быть различны. По-видимому, следует учитывать, что в щелочной водной среде поверхность частиц оксидов металлов и квантовых точек CdSe приобретает электрический заряд. Литературные данные о величинах pH, отвечающим изоэлектрическим точкам оксидов металлов, сильно разнятся — в зависимости от метода их синтеза. Для ZnO, SnO₂ и In₂O₃ можно привести диапазоны 7.5–9.8, 4.2–6.6 и 9.0–9.2, соответственно [112], для наночастиц этих оксидов металлов в работе [113] приведены значения 9.6, 4.0 и 9.2. Таким образом, в 0.05 %-ном водном растворе NaOH (pH=12) поверхность всех трёх оксидов металлов должна приобретать отрицательный заряд. Квантовые точки в щелочном водном растворе также имеют отрицательный электрический заряд за счёт ионизации карбоксильных групп молекул МРА (уравнение 2.32). Взаимное электростатическое отталкивание между частицами MO_x и отрицательно заряженными КТ CdSe может затруднять процесс адсорбции.

Влияние типа матрицы на содержание КТ CdSe в наноконпозитах Если рассмотреть массовое содержание селенида кадмия в наноконпозитах, полученных с использованием золя КТ CdSe, стабилизированных олеиновой кислотой, можно видеть, что в ряду In₂O₃—ZnO—SnO₂ массовая доля CdSe убывает. Поверхностная концентрация квантовых точек убывает при этом немонотонно: для наноконпозита SnO₂/QD_CdSe(ole) она практически на два порядка меньше, чем для ZnO/QD_CdSe(ole) и In₂O₃/QD_CdSe(ole) (таблица 4.3). По-видимому, такое различие в количестве адсорбируемых квантовых точек обусловлено различными химическими свойствами поверхности оксидов металлов.

Одна из гипотез состоит в том, что поверхностная концентрация квантовых точек связана с эффективностью смачивания золем поверхности оксидов металлов. Смачивание неполярной фазой (гексан) может быть затруднено вследствие присутствия на поверхности

оксида металла адсорбированных молекул воды и гидроксильных групп. Действительно, в ИК спектрах нанокристаллических оксидов обнаруживаются моды, которые можно отнести к колебаниям H₂O и OH-групп на поверхности (рисунок 4.12). Также на представленных спектрах в диапазоне 300–1000 см⁻¹ проявляются решёточные моды, а для In₂O₃ при 1385 см⁻¹ — мода, которая может быть отнесена к NO₃⁻-группе или –NO₂ группам на поверхности оксида. Очевидно, присутствие этих групп обусловлено типом прекурсора (нитрат индия, см. подраздел 3.1.1.3.), который не претерпел полного разложения при 300 °С.

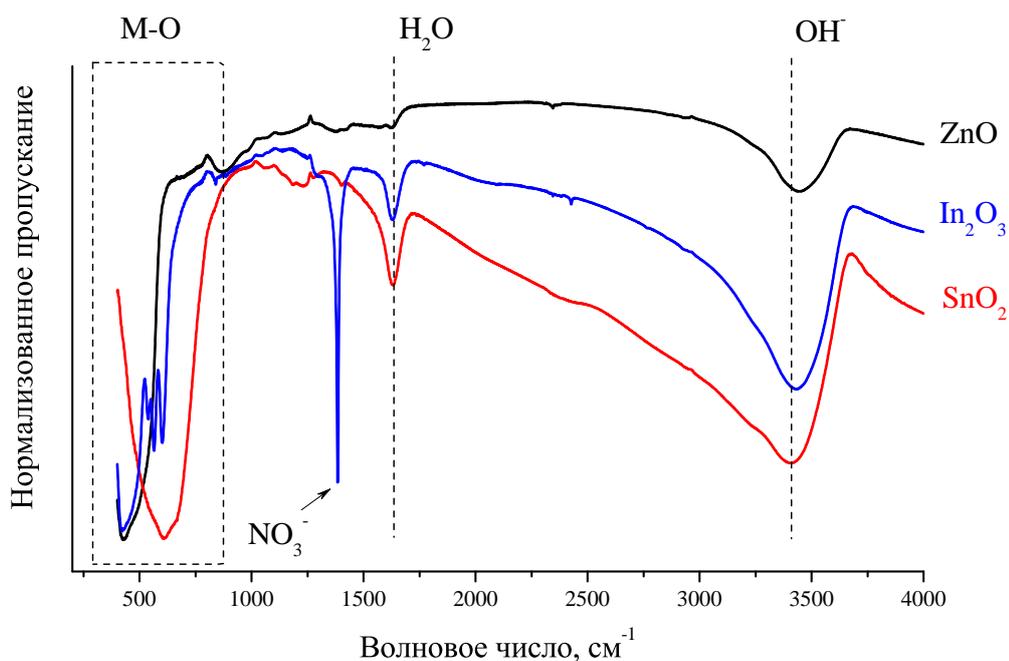
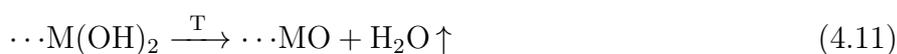


Рис. 4.12 Спектры пропускания нанокристаллических ZnO, SnO₂ и In₂O₃ в ИК диапазоне.

Дополнительная информация о составе гидратно-гидроксильного слоя на поверхности получена методом ТГА с идентификацией газообразных продуктов (рисунок 4.13). Для всех трёх образцов в области температур 120–160 °С обнаруживается максимум по ионному току (массовое число 18). При этом для SnO₂ отчётливо проявляется ещё один максимум — при 400 °С. Для ZnO и In₂O₃ в этой температурной области также можно наблюдать два пика слабой интенсивности при 470 и 395 °С соответственно. Можно предположить, что максимум в низкотемпературной области (120–160 °С) отвечает процессу десорбции недиссоциированных молекул воды, в то время как при большей температуре потеря массы определяется отщеплением с поверхности оксидов гидроксильных групп:



где М — атом металла (Sn, Zn или In). Тогда, согласно приведенным графикам, наибольшее содержание гидроксильных групп на поверхности характерно для нанокристаллического SnO₂. Это предположение также подтверждается данными о высокой протонной проводимости нанокристаллических образцов SnO₂ [114]. В таком случае гипотеза о том, что невысокая

концентрация КТ CdSe на поверхности SnO₂ является следствием её плохой смачиваемости гексановым золевм находит своё подтверждение. Однако в рамках такого подхода не удаётся объяснить, почему на поверхности In₂O₃ достигается большая концентрация КТ CdSe, чем на поверхности ZnO.

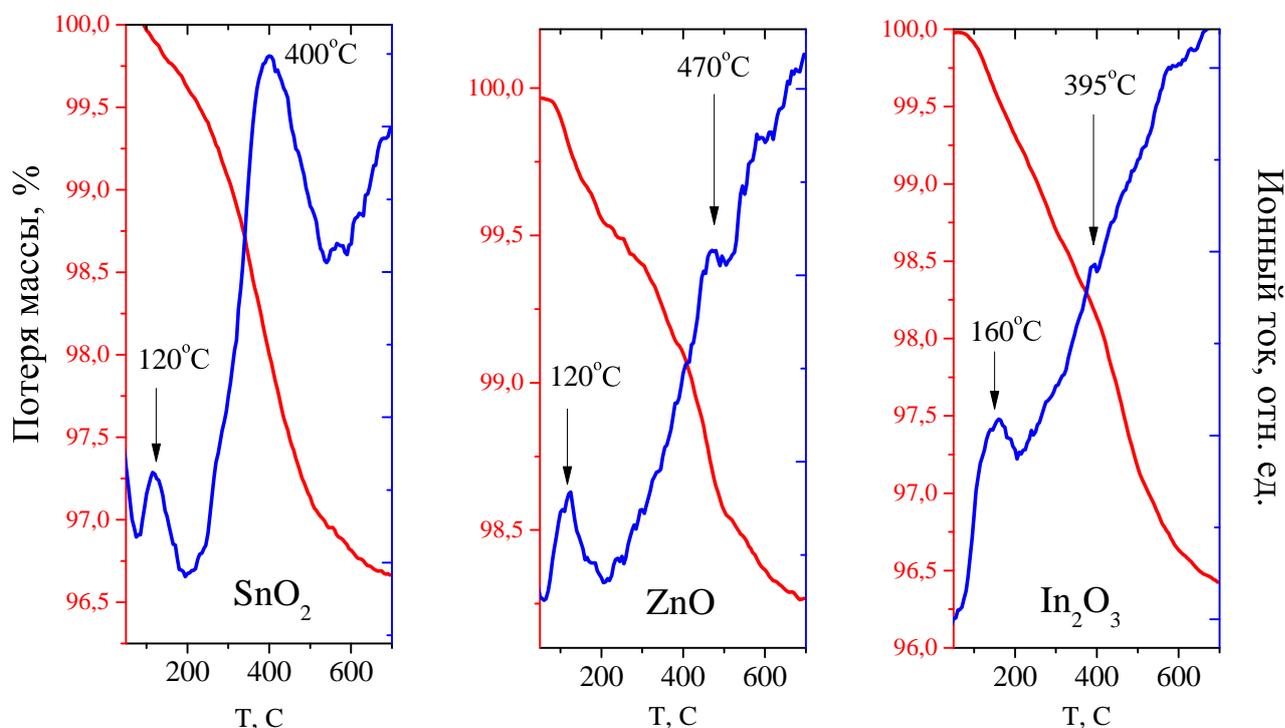


Рис. 4.13 Кривые потери массы образцов нанокристаллических SnO₂, ZnO и In₂O₃, выдержанных во влажном воздухе (красные линии) и графики изменения тока по ионизированным молекулам воды с массовым числом 18.

4.1.3.2. Микроструктура нанокомпозитов MO_x/QD_CdSe (MO_x=ZnO, SnO₂, In₂O₃)

Нанокompозит ZnO/QD_CdSe(ole) На микрофотографиях можно видеть, что кристаллиты ZnO имеют размеры в диапазоне 10–40 нм и форму, близкую к сферической. Кристаллиты, как правило, объединены в агрегаты, хотя на изображениях заметны и индивидуальные зёрна ZnO, или небольшие агрегаты из нескольких таких зёрен. Распределение квантовых точек по поверхности ZnO имеет неравномерный характер, можно различить индивидуальные квантовые точки размерами 2–5 нм (рисунок 4.14), однако в области межзёренных границ наблюдается тенденция к их агрегации (рисунок 4.15). На карте с большим масштабом ясно прослеживаются участки скопления селена (рисунок 4.16), которые можно соотнести с расположением квантовых точек на поверхности. В то же время распределение

кадмия на карте не имеет выраженных максимумов. Также стоит отметить, что по всей поверхности образца наблюдается сигнал от углерода. На рисунке 4.17 показано изображение отдельной КТ CdSe, дополненное картой распределения элементов.

Наноккомпозит ZnO/QD_CdSe(MPA) По сравнению с образцом ZnO/QD_CdSe(ole), на микрофотографиях наноккомпозита ZnO/QD_CdSe(MPA) индивидуальные КТ CdSe встречаются гораздо реже (рисунки 4.18 и 4.19). В некоторых случаях вместо частиц обнаруживаются «островки» на поверхности ZnO (рисунок 4.20). На картах элементов можно наблюдать равномерное распределение кадмия и селена по поверхности ZnO, без выраженных максимумов, которые можно было бы отнести к квантовым точкам или их агрегатам (рисунок 4.21).

Наноккомпозит In₂O₃/QD_CdSe(ole) На изображениях, полученных методом HAADF-STEM квантовые точки CdSe малозаметны, однако о нахождении КТ CdSe на поверхности In₂O₃ можно судить по карте распределения элементов. На карте обнаруживаются участки размером 15–30 нм, в которых сосредоточены атомы селена (рисунок 4.22). Это свидетельствует о довольно высокой степени агломерации КТ. При более высоком увеличении становятся заметны агломераты и меньшего размера - до 10 нм (рисунок 4.23). Также следует отметить, что кадмий распределен по всей поверхности In₂O₃. Это может быть следствием как близости атомных номеров In и Cd, в результате чего рентгеновские эмиссионные спектры этих элементов перекрываются, так и присутствием на поверхности прекурсора кадмия.

Наноккомпозит In₂O₃/QD_CdSe(MPA) Также как и для образца In₂O₃/QD_CdSe(ole), на изображениях, полученных методом HAADF-STEM квантовые точки CdSe трудноразличимы. Об их расположении на поверхности In₂O₃ приходится судить на основании карты распределения селена. КТ CdSe в значительной степени агломерированы и образуют скопления размерами 20–100 нм, нахождение которых на поверхности очень неравномерно (рисунок 4.24). При более высоком увеличении подобная картина сохраняется (рисунок 4.25). На рисунке 4.26 показано изображение отдельного агломерата, размеры которого составляют примерно 10 нм.

Наноккомпозит SnO₂/QD_CdSe(ole) На изображениях, полученных методом TEM видно, что размер кристаллитов SnO₂ составляет 1–5 нм (рисунок 4.4). При этом размер агломератов SnO₂ составляет до нескольких микрометров. КТ CdSe на поверхности этих агломератов обнаруживаются достаточно редко. На рисунке 4.27 выделена область размерами порядка 100 × 100 нм, которая соответствует скоплению КТ CdSe на поверхности SnO₂. На микрофотографии эта область отличается контрастом от SnO₂, а на карте распределения элементов также обнаруживается сигнал от селена и кадмия. При более высоком увеличении

становится возможным различить отдельные квантовые точки на поверхности SnO_2 , в основном по карте распределения элементов (рисунок 4.28).

Данные, полученные методом электронной микроскопии, подтверждают гипотезу, согласно которой избыточное содержание кадмия в образцах возникает в результате присутствия на поверхности оксидов металлов непрореагировавшего прекурсора — олеата кадмия. Во-первых, распределение кадмия по поверхности охватывает большие площади, чем области скопления селена. Во-вторых, на картах распределения элементов отмечается равномерный сигнал от углерода, присутствие которого может быть обусловлено остатками олеиновой кислоты в составе олеата кадмия.

Квантовые точки CdSe на поверхности нанокристаллических оксидов находятся преимущественно в агломерированной форме. При этом отдельные КТ также обнаруживаются на микрофотографиях, хотя и значительно реже, чем агломераты. Исследованные материалы являются композиционными — состоят из зёрен оксидов металлов и нанокристаллов CdSe, между которыми есть граница раздела. Образование островковых структур, толщина которых меньше диаметра КТ CdSe, а также отсутствие выраженных максимумов на картах распределения селена и кадмия может указывать на частичную деструкцию КТ CdSe, стабилизированных МРА.



Рис. 4.14 Изображение нанокompозита ZnO/QD_CdSe(ole), полученное методом HAADF-STEM. КТ CdSe показаны стрелками. Между зёрнами ZnO можно видеть агломерированные квантовые точки.

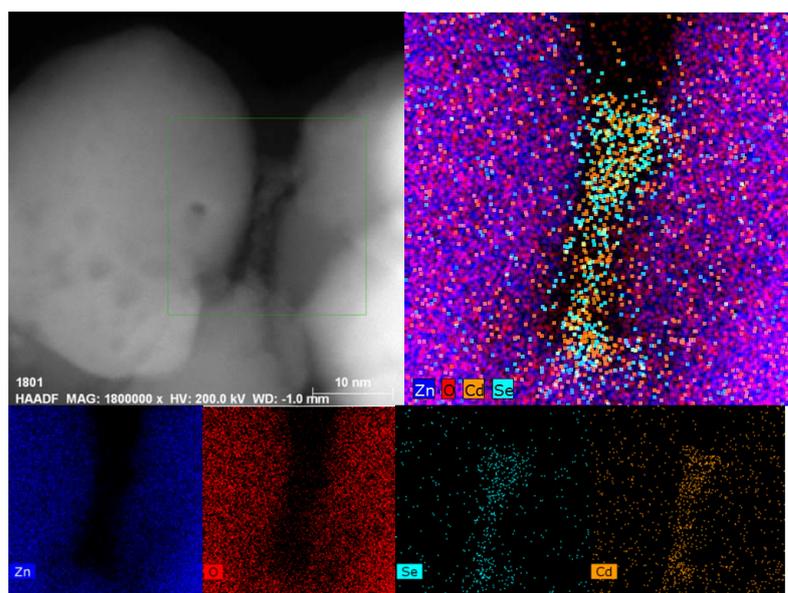


Рис. 4.15 Изображение нанокompозита ZnO/QD_CdSe(ole) при увеличении $\times 1800000$, полученное методом HAADF-STEM и дополненное картой распределения элементов, полученной методом EDX. Показана агломерация КТ CdSe в промежутке между зёрнами ZnO.

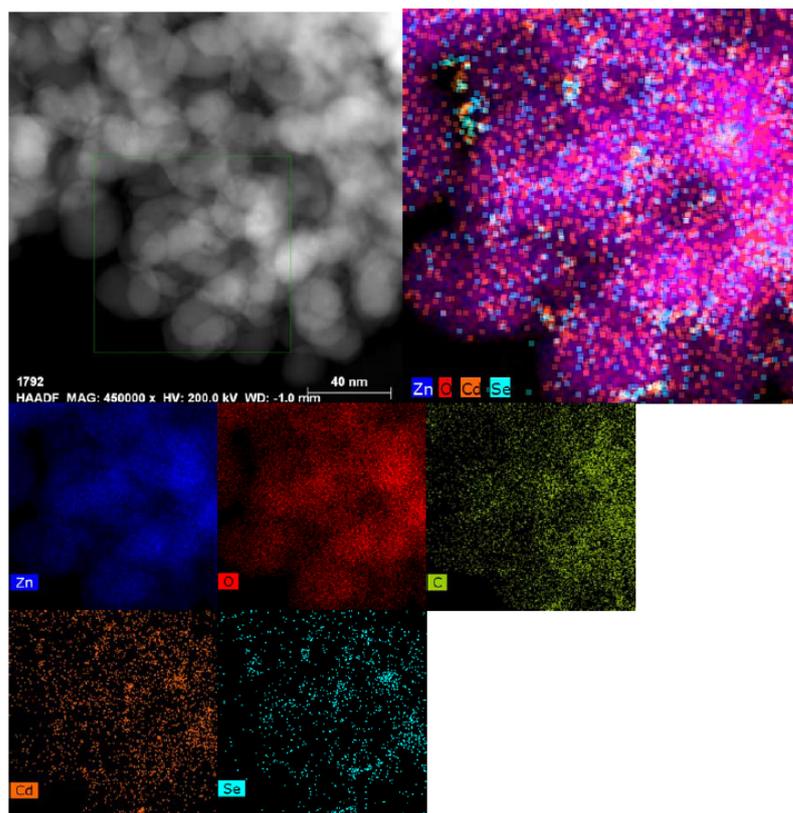


Рис. 4.16 Изображение нанокompозита $ZnO/QD_CdSe(ole)$ при увеличении $\times 450000$, полученное методом HAADF-STEM, дополненное картой распределения элементов, полученной методом EDX.

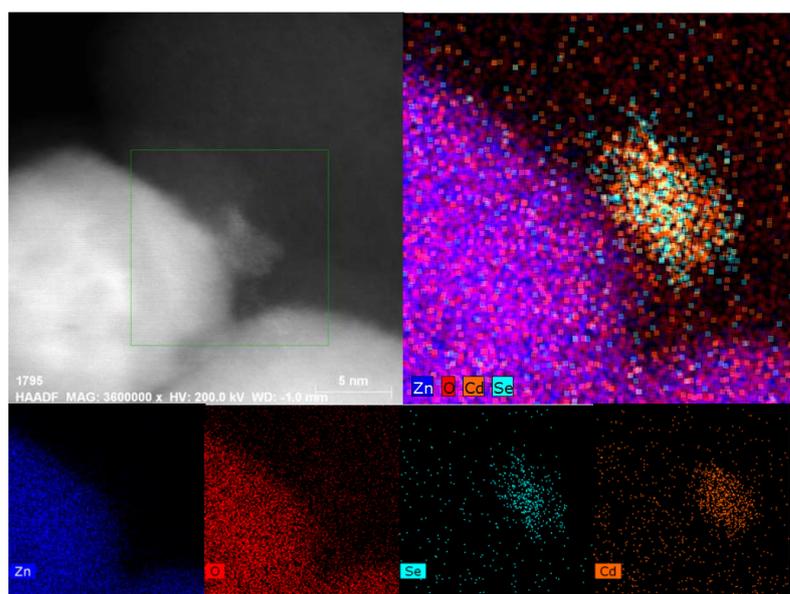


Рис. 4.17 Изображение нанокompозита $ZnO/QD_CdSe(ole)$ при увеличении $\times 3600000$, полученное методом HAADF-STEM, дополненное картой распределения элементов, полученной методом EDX. Показана отдельная КТ CdSe.



Рис. 4.18 Изображение нанокompозита ZnO/QD_CdSe(MPA), полученное методом HAADF-STEM. КТ CdSe показана стрелкой (масштаб 50 нм).

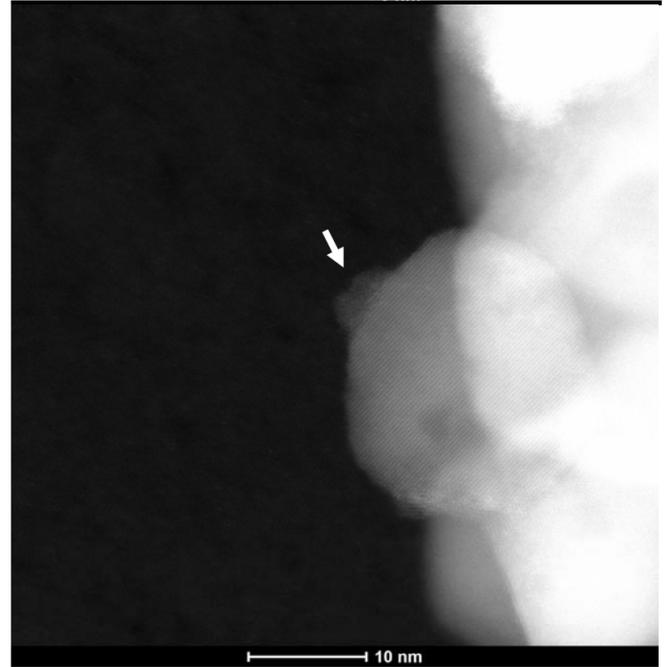


Рис. 4.19 Изображение нанокompозита ZnO/QD_CdSe(MPA), полученное методом HAADF-STEM. КТ CdSe показана стрелкой (масштаб 10 нм).

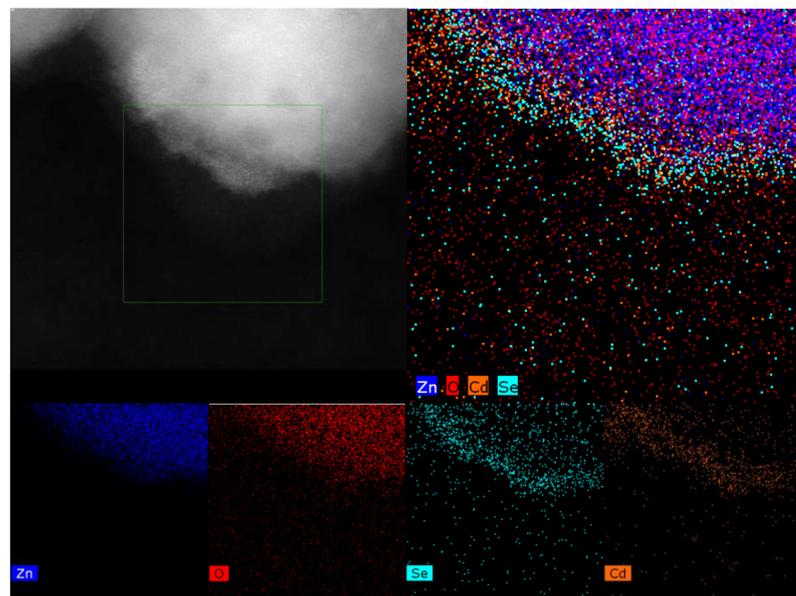


Рис. 4.20 Изображение «островка» квантовых точек CdSe на нанокompозите ZnO/QD_CdSe(MPA), полученное методом HAADF-STEM и дополненное картой распределения элементов, полученной методом EDX.

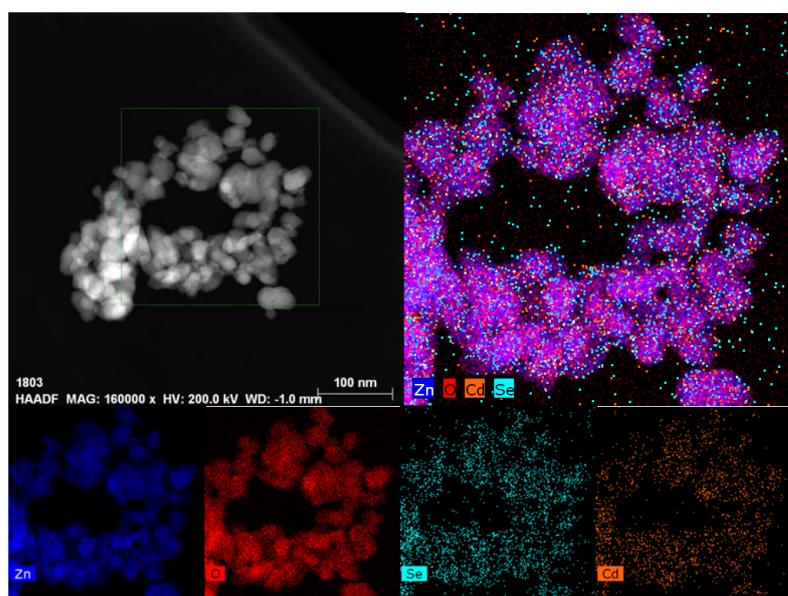


Рис. 4.21 Изображение нанокompозита $ZnO/QD_CdSe(MPA)$ при увеличении $\times 160000$, полученное методом HAADF-STEM, дополненное картой распределения элементов, полученной методом EDX.

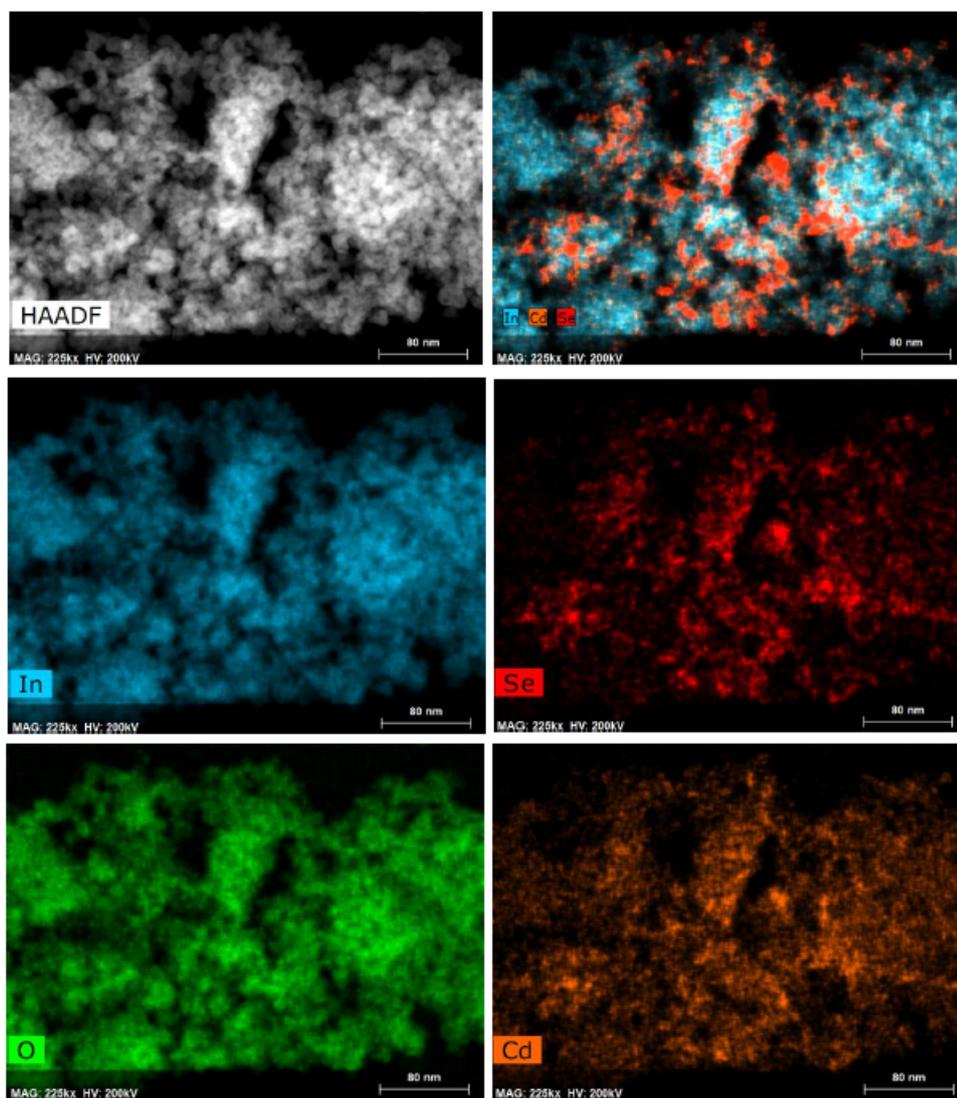


Рис. 4.22 Изображение нанокompозита $In_2O_3/QD_CdSe(ole)$ при увеличении $\times 225000$ раз, полученное методом HAADF-STEM и дополненное картой распределения элементов, полученной методом EDX.

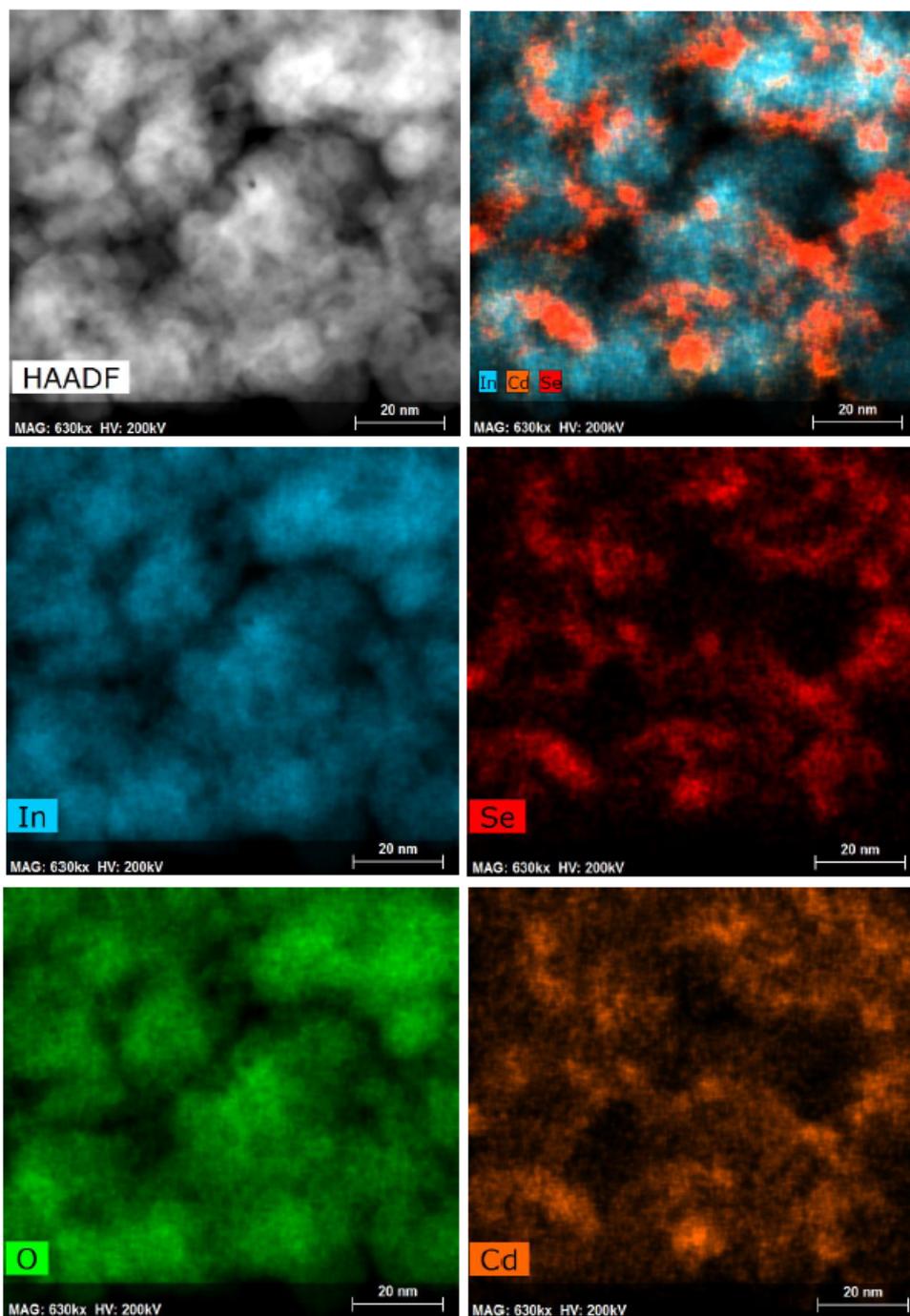


Рис. 4.23 Изображение нанокompозита $In_2O_3/QD_CdSe(ole)$ при увеличении $\times 630000$, полученное методом HAADF-STEM и дополненное картой распределения элементов, полученной методом EDX.

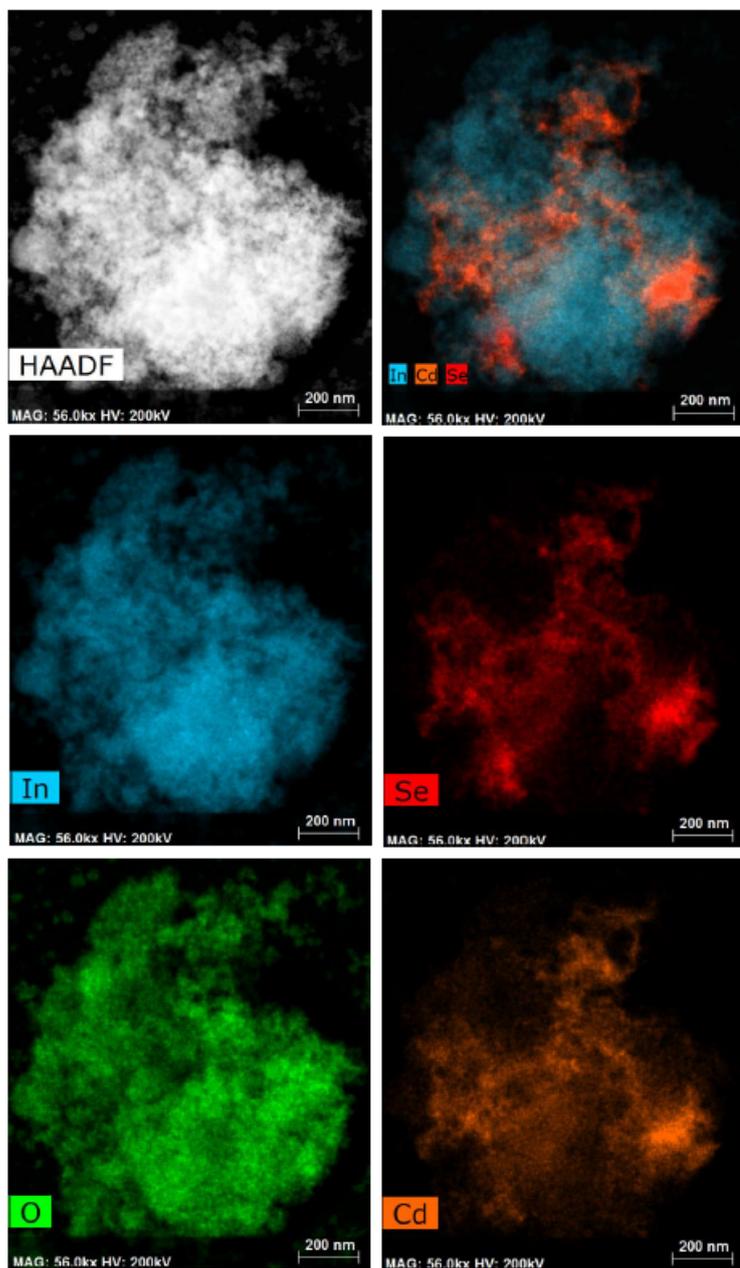


Рис. 4.24 Изображение нанокompозита $In_2O_3/QD_CdSe(MPA)$ при увеличении $\times 56000$, полученное методом HAADF-STEM и дополненное картой распределения элементов, полученной методом EDX.

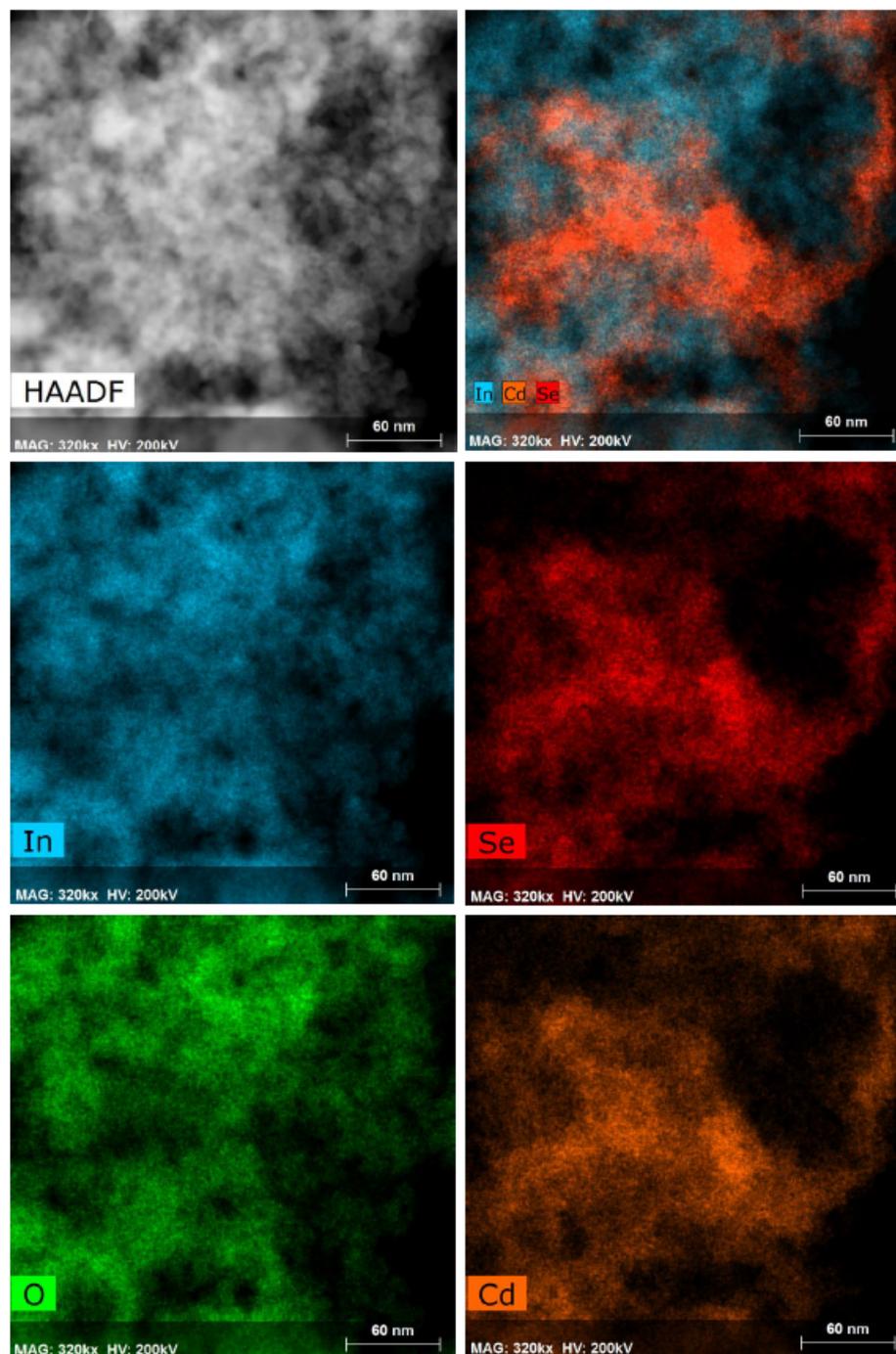


Рис. 4.25 Изображение нанокompозита $In_2O_3/QD_CdSe(MPA)$ при увеличении $\times 320000$, полученное методом HAADF-STEM и дополненное картой распределения элементов, полученной методом EDX.

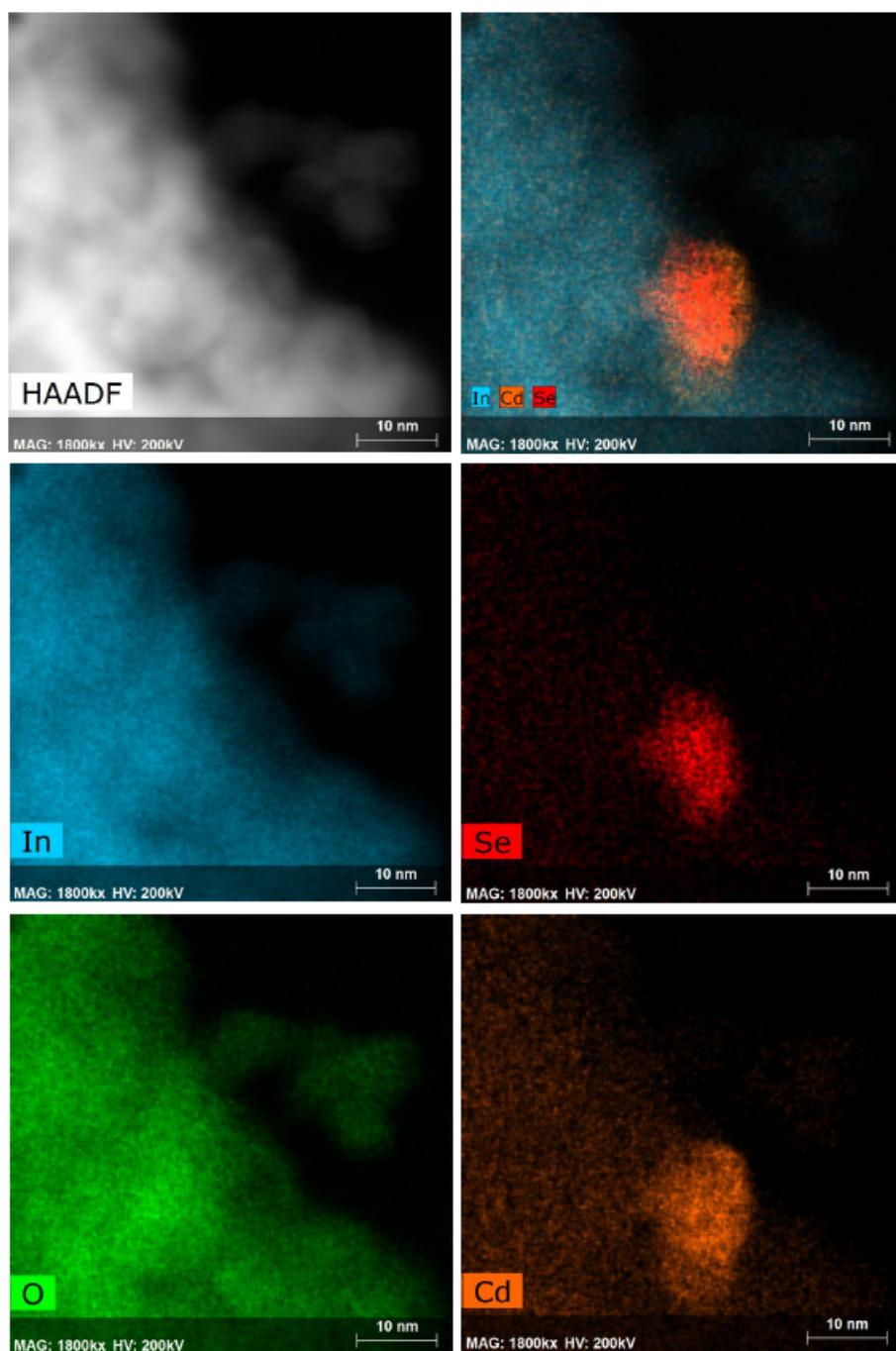


Рис. 4.26 Изображение нанокompозита $In_2O_3/QD_CdSe(MPA)$ при увеличении $\times 1800000$, полученное методом HAADF-STEM и дополненное картой распределения элементов, полученной методом EDX.

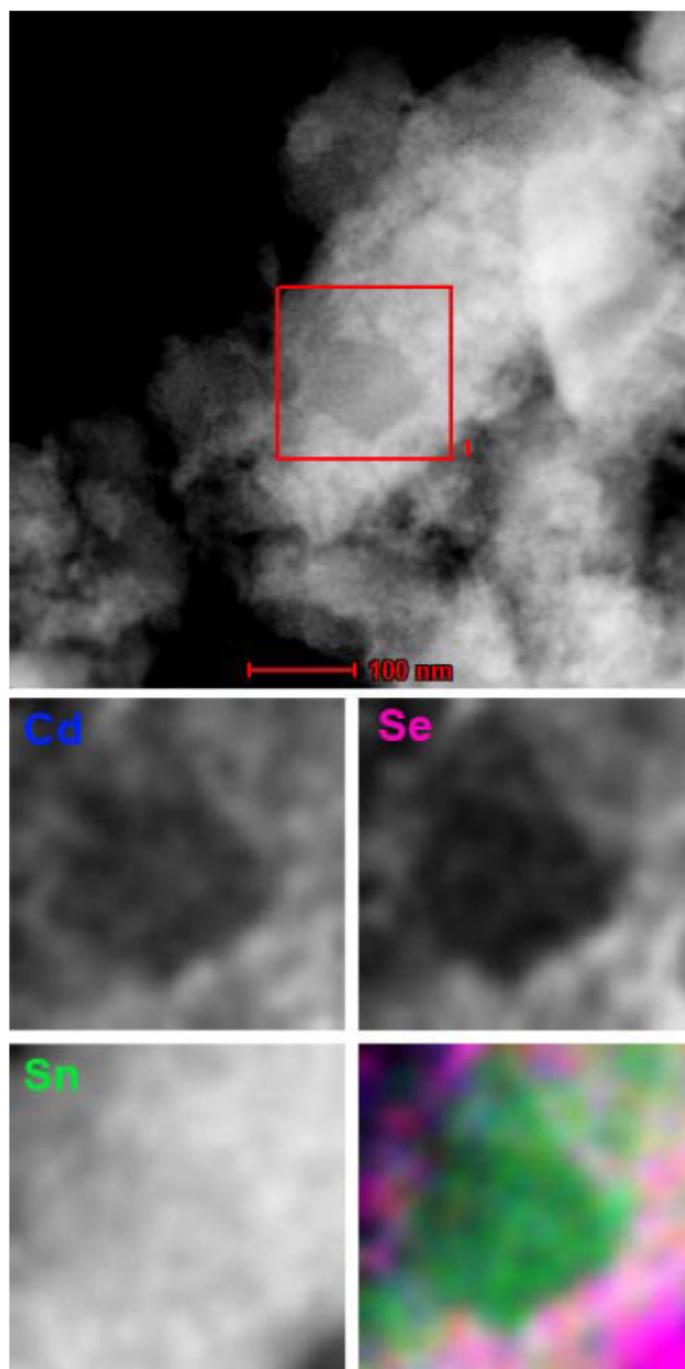


Рис. 4.27 Изображение нанокompозита $\text{SnO}_2/\text{QD-CdSe(ole)}$, полученное методом HAADF-STEM и дополненное картой распределения элементов. Показан агрегат КТ CdSe на поверхности SnO_2 (масштаб 100 нм)

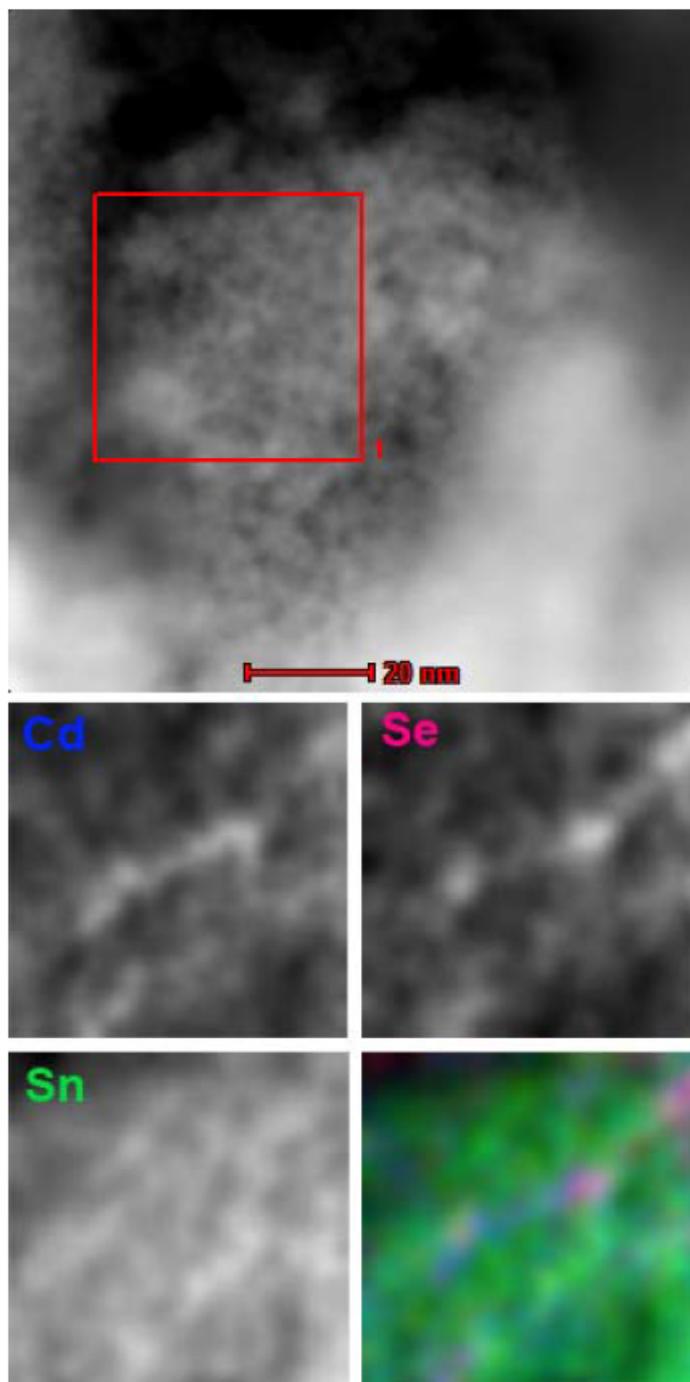


Рис. 4.28 Изображение нанокompозита SnO₂/QD_CdSe(ole), полученное методом HAADF-STEM. На карте распределения элементов можно видеть скопления селена, которые, возможно соответствуют индивидуальным КТ CdSe

4.2. Влияние квантовых точек CdSe на фотопроводимость нанокристаллических оксидов ZnO, SnO₂, In₂O₃

4.2.1. Фотопроводимость при стационарном освещении

Исследование фотопроводимости образцов при стационарном освещении позволило, во-первых, выявить влияние квантовых точек CdSe на фотопроводимость оксидных матриц, во-вторых — получить кривые релаксации фотопроводимости, которые несут информацию о механизме генерации и рекомбинации фотовозбуждённых носителей заряда в образцах.

Размер КТ CdSe в нанокомпозитах был подобран таким образом, чтобы максимум их экситонного поглощения достаточно близко перекрывался со спектром эмиссии источника излучения — светодиода зелёного свечения (рисунок 3.6) для достижения максимально выраженного эффекта сенсбилизации фотопроводимости. Фотопроводимость исследовали только на нанокомпозитах, содержащих КТ CdSe, стабилизированные олеиновой кислотой. Данные образцы показывали большую стабильность электропроводящих свойств по сравнению с нанокомпозитами, которые содержали КТ CdSe, стабилизированные МРА. Содержание КТ CdSe в толстых нанокомпозитных плёнках, нанесённых на измерительные чипы, соответствовало значениям, определённым для соответствующих порошков в подразделе 4.1.3.1., с точностью $\pm 10\%$.

Энергия квантов, излучаемых зелёным светодиодом, лежит в диапазоне 2.06–2.48 эВ (рисунок 3.6), что меньше ширины запрещённой зоны в ZnO, SnO₂ и In₂O₃. Тем не менее, под действием данного источника излучения SnO₂ и In₂O₃ уже обнаруживают значительную фотопроводимость (рисунок 4.29). Наиболее вероятной причиной возникновения такой фотопроводимости, по нашему мнению, является фотоионизация дефектов, формирующих локальные энергетические уровни внутри запрещённой зоны. С учётом того, что нанокристаллические оксиды являются высокодефектными материалами со значительной долей поверхностных атомов, можно предположить, что концентрация таких дефектных уровней достаточна для проявления существенной фотопроводимости. С другой стороны, отсутствие фотопроводимости в нанокристаллическом ZnO не согласуется с рядом литературных источников, авторы которых наблюдали начало возрастания фотопроводимости в ZnO при возбуждении светом с $\lambda = 600\text{--}650$ нм (см. подраздел 2.2.6.1.).

Фотопроводимость тех же образцов нанокристаллических оксидов ZnO, SnO₂ и In₂O₃, но уже после сенсбилизации квантовыми точками CdSe, также приведена на рисунке 4.29. Прежде всего отметим, что в результате сенсбилизации возрастает темновая проводимость матриц In₂O₃ и SnO₂. Этот эффект можно связать с электронодонорным действием молекул олеиновой кислоты, присутствующих в гексановой золе КТ CdSe. Можно также предположить, что при адсорбции квантовых точек (и других органических примесей, содержащихся

в золе) происходит вытеснение части хемосорбированных молекул кислорода с поверхности оксидной матрицы. Результатом уменьшения поверхностной концентрации хемосорбированных молекул кислорода должно быть высвобождение электронов и увеличение проводимости образца. В случае ZnO темновая проводимость в результате сенсibilизации практически не изменяется. Возможно это связано с исходной крайне малой проводимостью образца, находящейся на границе чувствительности прибора.

После сенсibilизации квантовыми точками CdSe фоточувствительность оксидов In_2O_3 и SnO_2 сохраняется, а ZnO также начинает проявлять фотопроводимость. Поскольку исходная матрица ZnO не проявляла фоточувствительность, следует предположить, что ответственными за возникновение фоточувствительности нанокompозита ZnO/QD_CdSe(ole) являются именно квантовые точки CdSe.

Используя формулу (3.7), которая определяет фотопроводимость Φ как отношение прироста проводимости образца $\Delta\sigma$ в результате освещения к его темновой проводимости σ_0 , можно провести количественную оценку влияния КТ CdSe на фотопроводимость образцов. Расчитанные значения Φ приведены в таблице 4.4. Видно, что в случае In_2O_3 и SnO_2 сенсibilизация квантовыми точками фактически приводит к понижению Φ . Высокие значения Φ для индивидуальных оксидов In_2O_3 и SnO_2 связаны с их очень низкой темновой проводимостью σ_0 , в результате чего отношение $\Delta\sigma/\sigma_0$ оказывается очень большим. С этим же связана высокая погрешность при определении Φ (значения, определённые с высокой погрешностью, указаны в таблице 4.4 в скобках). Если сравнивать прирост проводимости образцов $\Delta\sigma$ в абсолютных единицах, то для сенсibilизированных образцов он оказывается больше, чем для индивидуальных матриц (таблица 4.4). Это может быть результатом инъекции дополнительных фотовозбуждённых электронов из квантовых точек в оксидную матрицу в соответствии со схемой, приведённой на рисунке 2.26.

Таблица 4.4 Φ — фотопроводимость образцов, $\Delta\sigma$ — прирост фотопроводимости в абсолютных единицах; τ_1 и τ_2 — параметры аппроксимации кривых спада фотопроводимости по уравнению 4.15. Значения получены из графиков на рисунке 4.29.

Образец	Φ	$\Delta\sigma$, нСм	τ_1 , мин	τ_2 , мин
In_2O_3	(37)	165	8.3	33.0
$\text{In}_2\text{O}_3/\text{QD_CdSe(ole)}$	9	4050	9.8	35.3
SnO_2	(237)	126	6.4	60.0
$\text{SnO}_2/\text{QD_CdSe(ole)}$	3.5	336	7.9	164.4
$\text{ZnO}/\text{QD_CdSe(ole)}$	(118)	50	6.2	48.5

При засветке в течение 60 минут стационарное значение проводимости достигается только для образцов In_2O_3 и $\text{In}_2\text{O}_3/\text{QD_CdSe(ole)}$. Проводимость других образцов за данный период времени не успевает выйти на насыщение, хотя наблюдается тенденция к замедлению

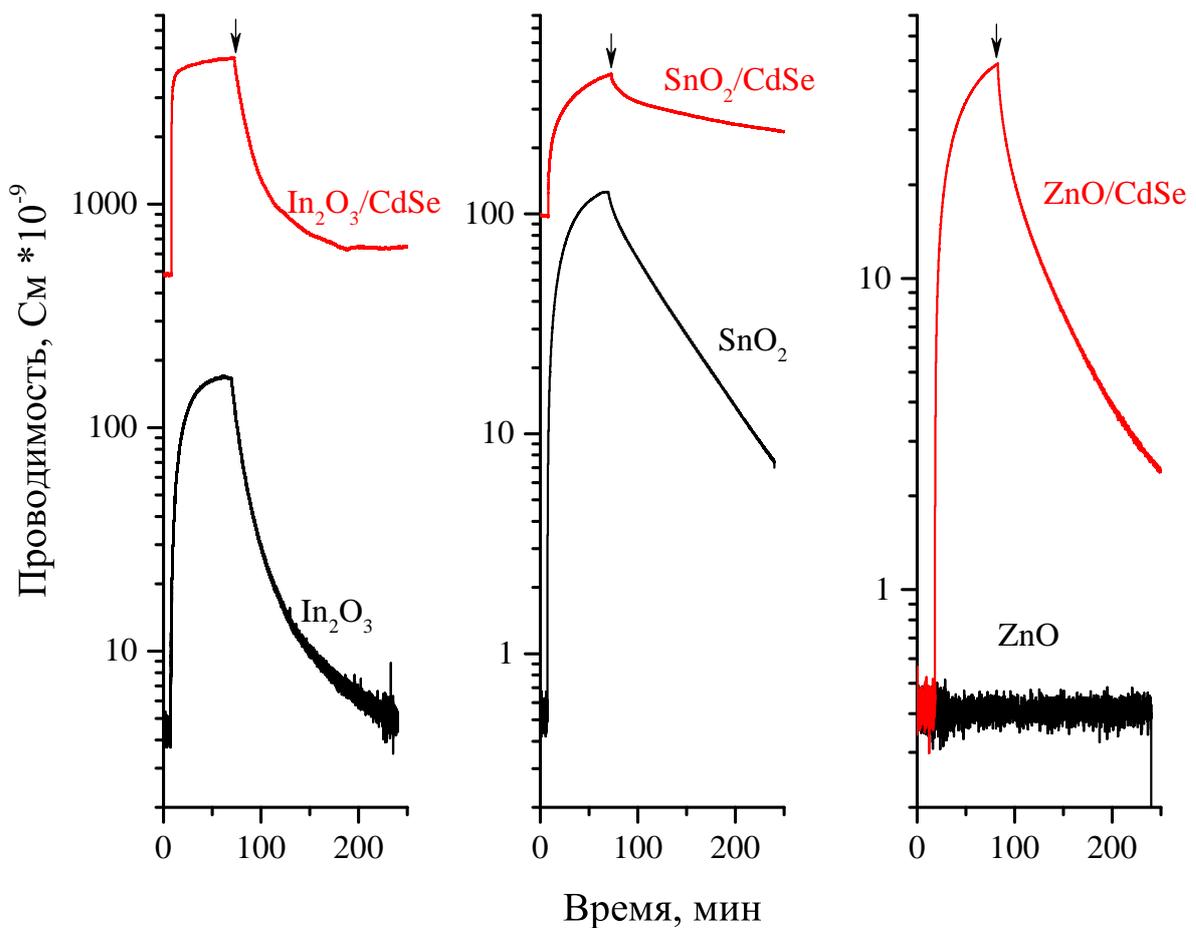


Рис. 4.29 Стационарная фотопроводимость нанокристаллических оксидов до и после сенсibilизации КТ CdSe. Источник освещения (светодиод с $\lambda_{\text{max}} = 530$ нм) включали через 10 минут после начала измерений, длительность облучения составляла 60 минут (момент отключения источника света показан на графиках стрелкой).

роста их проводимости. Анализ кривых нарастания фотопроводимости полупроводников, как правило, более сложен, чем кривых спада, однако, на основании полученных результатов можно сделать некоторые качественные выводы. В общем случае, достижение стационарного значения фотопроводимости в полупроводниках указывает на равенство скоростей генерации и рекомбинации носителей заряда. Однако, как было показано в подразделе 2.1.2., для полупроводниковых оксидов может быть реализован другой механизм: под влиянием градиента электрического поля, возникающего у поверхности полупроводника, фотогенерированные электрон-дырочные пары подвергаются разделению, в результате чего рекомбинация фотовозбуждённых носителей заряда друг с другом подавляется, и решающее значение приобретает процесс десорбции хемосорбированных молекул кислорода путём их рекомбинации с фотовозбуждёнными дырками. Стационарная фотопроводимость в данном случае указывает на установившееся равенство скоростей адсорбции и десорбции молекул

кислорода. Десорбция молекулы кислорода возможна, если уровень, на котором находится фотовозбуждённая дырка, лежит по энергии ниже, чем уровень захваченного электрона в хемосорбированной молекуле кислорода. При собственном поглощении света полупроводниковым оксидом это условие будет однозначно выполняться, однако при примесном поглощении уровни фотовозбуждённых дырок лежат внутри запрещённой зоны, поэтому их участие в процессе фотодесорбции может оказаться под вопросом. Положение же уровня электрона в хемосорбированных молекулярных и атомарных ионах кислорода в большинстве случаев неизвестно и зависит от многих факторов. В случае сенсibilизированных оксидов, если предположить возможность перехода фотовозбуждённой дырки из квантовой точки в оксидную матрицу (процесс, при котором восстанавливается электронейтральность квантовой точки после инжекции электрона в матрицу), уровень инжектированных дырок также будет лежать внутри запрещённой зоны. Исходя из результатов работы [100], в которой изучалось влияние атмосферы на фотопроводимость нанокompозита ZnO/QD_CdSe, можно сделать вывод, что дырки, инжектированные из фотовозбуждённой квантовой точки CdSe в матрицу ZnO способны вызывать десорбцию хемосорбированных молекул O₂. Тогда аналогичный вывод можно распространить на нанокompозиты In₂O₃/QD_CdSe(ole) и SnO₂/QD_CdSe(ole), поскольку положения краёв зон в оксидах In₂O₃ и SnO₂ различаются не сильно. Таким образом, полученные в настоящей работе данные о фотопроводимости нанокристаллических оксидов, сенсibilизированных КТ CdSe, не противоречат данным из работы [100]. Замедленный характер кривых нарастания фотопроводимости в данном случае можно связать с затруднением доступа молекул кислорода к поверхности нанокристаллических оксидов из-за плотной структуры плёнок или загрязнения поверхности оксидов органическими примесями из золя КТ CdSe, вследствие чего для установления равновесия между процессами адсорбции и десорбции молекул кислорода требуется длительное время.

Кривые спада фотопроводимости образцов отдельно показаны на рисунке 4.30. Они характеризуются долгими временами релаксации. Наблюдаемый спад фотопроводимости, свидетельствующий об уменьшении числа свободных носителей заряда с течением времени, может быть как следствием рекомбинации неравновесных носителей заряда внутри кристаллов и на их поверхности, так и результатом адсорбции молекул кислорода. Последнее возможно, если при освещении происходила десорбция молекул кислорода, в темновых условиях при этом должно происходить восстановление их равновесной поверхностной концентрации, результатом чего будет снижение концентрации свободных носителей заряда в полупроводнике и снижение электропроводности.

В общем случае кинетика адсорбции газов на поверхности твёрдого тела может быть описана (при постоянном давлении) выражением вида

$$\frac{dq}{dt} = A_t p (1 - \Theta) q_t \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right) \quad (4.12)$$

где E_A — энергия активации адсорбции, $(1 - \Theta)$ — доля свободных центров адсорбции, q_t —

полная плотность центров адсорбции, p — давление компонента в газовой фазе, q — поверхностная плотность адсорбата. Постоянная A_t включает в себя все предэкспоненциальные множители, фигурирующие в теории скоростей реакций и кинетической теории газов [22, с. 295]. Однако для интерпретации экспериментальных результатов такое выражение малоприспособно, поскольку энергия активации адсорбции и теплота адсорбции изменяются со степенью заполнения поверхности адсорбатом, причём закон, по которому происходит это изменение, чаще всего неизвестен.

Кинетика адсорбции газов на поверхности (в том числе и хемосорбции кислорода на полупроводниках) может быть описана эмпирическим уравнением Еловича, согласно которому скорость адсорбции со временем экспоненциально снижается [23]:

$$\frac{dq}{dt} = \alpha e^{-\beta t} \quad (4.13)$$

В случае хемосорбции кислорода, происходящей с захватом свободных носителей заряда (уравнения 2.4–2.7), скорость адсорбции может быть исследована путём измерения проводимости образца. Уравнение (4.13) в интегральной форме имеет вид

$$q(t) = \frac{1}{\beta} \left(\ln(\alpha\beta) + \ln \left(t + \frac{1}{\alpha\beta} \right) \right) \quad (4.14)$$

из чего следует, что кривые спада фотопроводимости в данном случае должны линеаризовываться в координатах $\sigma - \log(t)$.

Однако полученные в настоящей работе кривые спада фотопроводимости, как индивидуальных оксидных матриц, так и сенсibilизированных квантовыми точками CdSe, в указанных координатах не линеаризуются. При этом видно, что в координатах $\log \sigma - t$ на некоторых кривых спада наблюдаются почти линейные участки, что наталкивает на мысль об экспоненциальном характере спада данных кривых. Например, на кривой спада фотопроводимости нанокompозита SnO₂/QD_CdSe(ole) отчётливо проявляются два линейных участка (рисунок 4.30, б). При выключении источника света в течение примерно 20 минут наблюдается «быстрый» участок спада фотопроводимости, затем процесс спада замедляется, начинается «медленный» участок. Похожая картина наблюдается при спаде фотопроводимости нанокompозита ZnO/QD_CdSe(ole) (рисунок 4.30, д). На кривой спада фотопроводимости индивидуальной матрицы SnO₂ можно также различить «быстрый» и «медленный» участки, хотя длительность «быстрого» сравнительно мала и составляет примерно 2 минуты. С учетом вышесказанного, представляется возможным аппроксимировать полученные кривые релаксации фотопроводимости функцией, представляющей собой сумму двух убывающих экспонент:

$$\sigma(t) = A_0 + A_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \quad (4.15)$$

На кривых спада фотопроводимости образцов In₂O₃ и In₂O₃/QD_CdSe(ole) линейные участки выражены в меньшей степени, что несколько отличает их от других образцов.

Однако, для единообразия эти кривые также были аппроксимированы выражением (4.15). Как можно видеть, в данном временном интервале для всех пяти кривых была получена достаточно точная аппроксимация. Небольшое расхождение между экспериментальными данными и аппроксимирующей функцией можно заметить только при временах спада более 200 минут. Параметры аппроксимации τ_1 и τ_2 , имеющие смысл среднего времени жизни носителей заряда, приведены в таблице 4.4.

Экспоненциальный характер релаксации кривых фотопроводимости указывает на случай линейной рекомбинации, при котором скорость захвата неравновесных носителей заряда пропорциональна первой степени их концентрации:

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{1}{\tau}N \quad (4.16)$$

Тот факт, что экспериментальные кривые могут быть аппроксимированы суммой двух убывающих экспонент, можно трактовать как наличие в образцах двух типов центров захвата. Влияние КТ CdSe на процессы рекомбинации оказывается неоднозначным: с одной стороны, кривые спада фотопроводимости образцов In_2O_3 и $\text{In}_2\text{O}_3/\text{QD_CdSe(ole)}$ характеризуются очень близкими временами жизни τ_1 и τ_2 , а в случае SnO_2 сенсбилизация квантовыми точками приводит к существенному возрастанию τ_2 — от 60 до 164 минут, что указывает на ещё большее торможение «медленного» захвата. В случае образцов, сенсбилизированных квантовыми точками, «медленный» процесс можно связать с рекомбинацией инжектированных в оксидную матрицу электронов с фотовозбуждёнными дырками.

4.2.2. Спектральная зависимость фотопроводимости

Представляет интерес, во-первых, сравнение спектральной зависимости фотопроводимости оксидов металлов до и после сенсбилизации квантовыми точками CdSe, во-вторых — сопоставление спектральной зависимости проводимости образцов с их оптическими свойствами (в том же спектральном диапазоне). Ниже будут рассмотрены оба этих аспекта для ZnO и In_2O_3 . Фотопроводимость нанокристаллического SnO_2 , сенсбилизированного нанокристаллами CdSe, исследована ранее [101–103].

4.2.2.1. Спектральная зависимость фотопроводимости ZnO/QD_CdSe

Спектр фотопроводимости образца ZnO/QD_CdSe(ole) показан на рисунке 4.31. В диапазоне 750–590 нм фотоотклика не наблюдается, рост фотопроводимости начинается с 580 нм и достигает максимума при 540 нм. С дальнейшим уменьшением длины волны возбуждающего излучения происходит немонотонный рост фотопроводимости, который сопровождается появлением второго максимума при 485 нм. С другой стороны, чистая матрица ZnO в диапазоне 440–750 нм фотоотклика не обнаруживает. Это ожидаемо, поскольку край поглощения синтезированной матрицы ZnO находится вблизи 400 нм (рисунок 4.31). Участок спектра, на котором наблюдается максимальный рост фотопроводимости ZnO/QD_CdSe

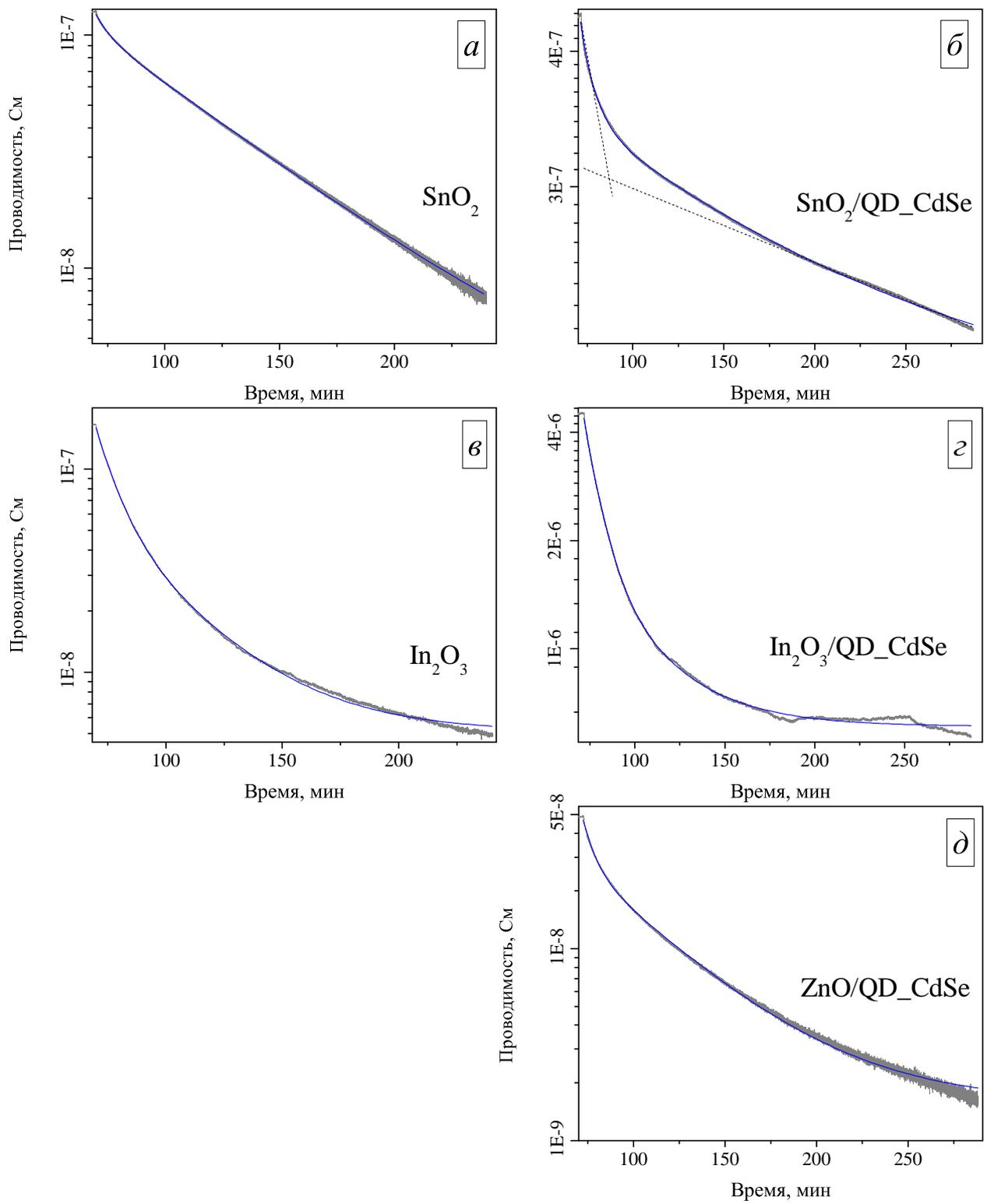


Рис. 4.30 Кривые спада фотопроводимости образцов

(ole) совпадает с положением максимума экситонного поглощения КТ CdSe в составе нанокompозита. Это указывает на инжекцию дополнительных носителей заряда из фотовозбуждённых квантовых точек в матрицу ZnO.

Спектр оптического поглощения нанокompозита ZnO/QD_CdSe(ole) имеет особенности, характерные для составляющих его компонентов: локальный максимум, обусловленный наличием КТ CdSe, и край поглощения, обусловленный матрицей ZnO. При более детальном рассмотрении видно, что максимум поглощения КТ CdSe в составе нанокompозита сдвинут в сторону более коротких волн примерно на 10 нм относительно спектра поглощения тех же нанокристаллов CdSe в гексане. Сдвиг максимума поглощения квантовых точек в результате образования нанокompозита неоднократно описан в литературе. Причины такого сдвига могут быть различны. Одно из объяснений состоит в возможности окисления квантовых точек кислородом воздуха. В результате такого окисления размер ядер уменьшается, что приводит к синему сдвигу экситонного максимума поглощения. Другая гипотеза связана с тем, что при адсорбции квантовых точек из золя предпочтительно адсорбируются более крупные или более мелкие (относительно среднего размера) нанокристаллы. Таким образом средний размер квантовых точек в составе нанокompозита оказывается иным, чем в исходном золе. Причиной такой размерно-селективной адсорбции может быть наличие в оксидной матрице пор определённого размера.

4.2.2.2. Спектральная зависимость фотопроводимости $\text{In}_2\text{O}_3/\text{QD_CdSe}$

Из рисунка 4.32 видно, что, в отличие от ZnO, матрица In_2O_3 не имеет чётко выраженного края поглощения. Существенное поглощение света возникает примерно с 500 нм и далее плавно возрастает с уменьшением длины волны возбуждающего излучения. Это согласуется с имеющимися литературными данными (см. подраздел 2.2.3.3.). Рост фотопроводимости матрицы In_2O_3 отмечается примерно с 460 нм. Таким образом, между спектральными зависимостями поглощения и фотопроводимости In_2O_3 есть корреляция (рисунок 4.32, кривые 1 и 4).

Спектр оптического поглощения нанокompозита $\text{In}_2\text{O}_3/\text{QD_CdSe(ole)}$ характеризуется наличием локального максимума при 545 нм, который, очевидно, обусловлен квантовыми точками CdSe. Однако есть различие между положением экситонных максимумов поглощения КТ CdSe в гексановом золе и в составе нанокompозита. Максимум экситонного поглощения квантовых точек в нанокompозите сдвинут на 10 нм в красную область относительно такого максимума квантовых точек в гексане (рисунок 4.32, кривые 2 и 3).

Плавное возрастание фотопроводимости нанокompозита $\text{In}_2\text{O}_3/\text{QD_CdSe(ole)}$ отмечается уже с 700 нм, а начиная с 600 нм фотопроводимость образца резко возрастает и достигает максимального значения при 485 нм, после чего также плавно снижается. Участок спектра, на котором наблюдается максимальный рост фотопроводимости (500–600 нм) приходится на максимум экситонного поглощения квантовых точек CdSe в составе нанокompозита. Это

позволяет утверждать, что фотовозбуждение квантовых точек сопровождается инъекцией электронов в матрицу In_2O_3 .

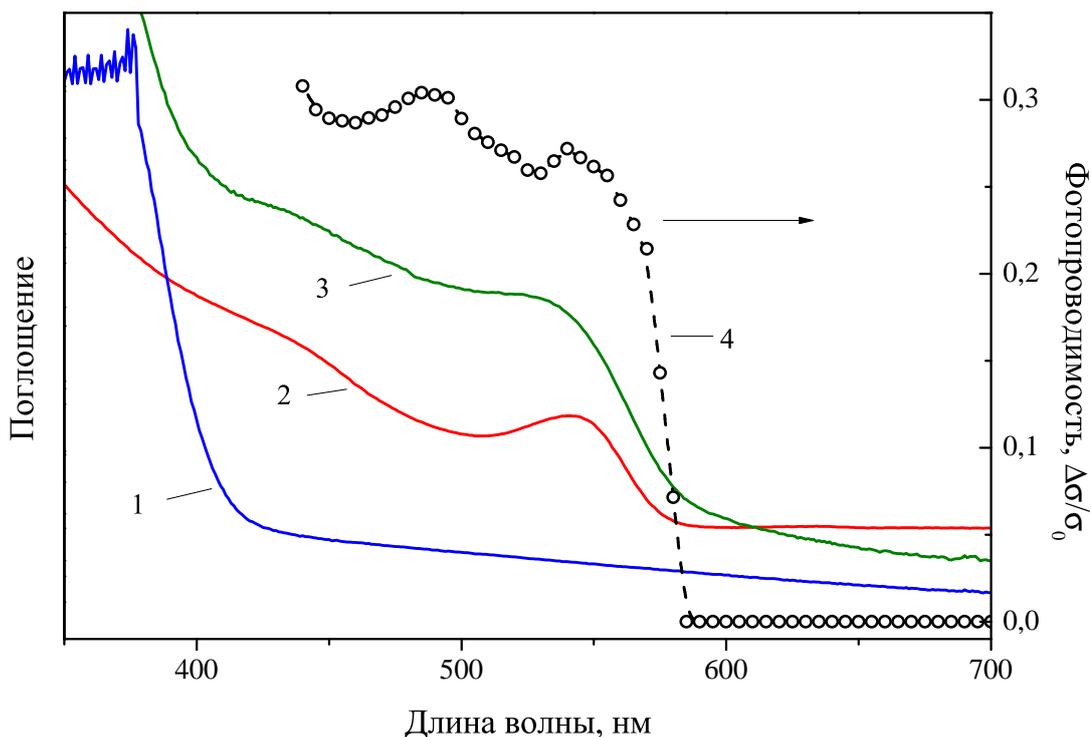


Рис. 4.31 1 – спектр оптического поглощения ZnO, 2 – спектр оптического поглощения КТ CdSe, 3 – спектр оптического поглощения нанокompозита ZnO/QD_CdSe(ole), 4 – спектр фотопроводимости нанокompозита ZnO/QD_CdSe(ole)

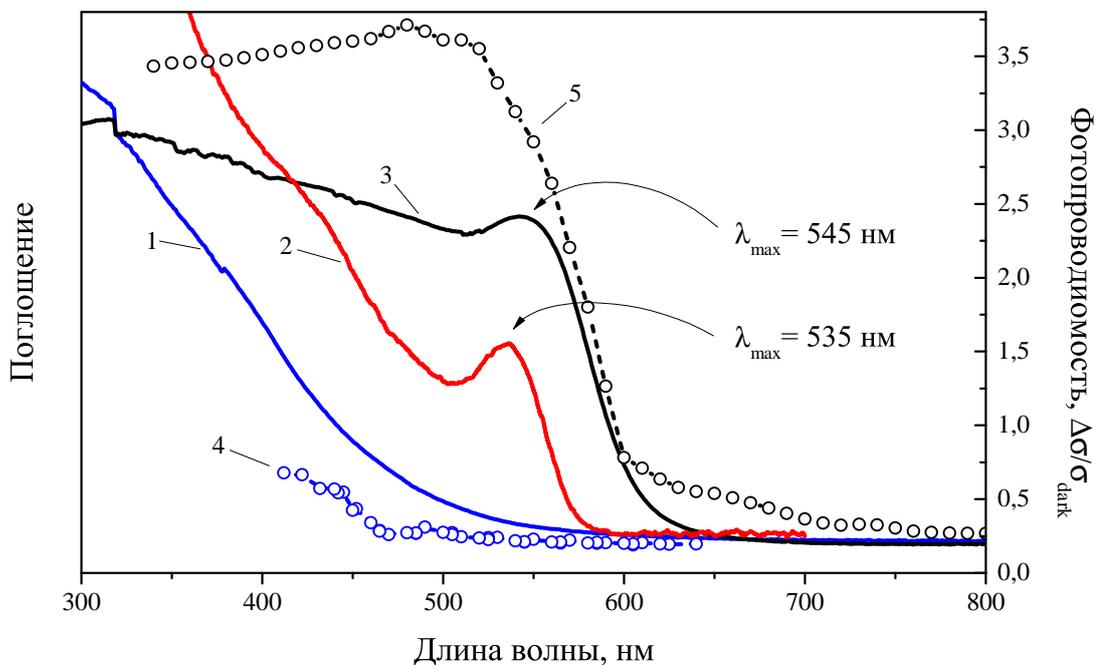


Рис. 4.32 1 – спектр оптического поглощения In_2O_3 , 2 – спектр оптического поглощения КТ CdSe, 3 – спектр оптического поглощения нанокompозита In_2O_3/QD_CdSe , 4 – спектр фотопроводимости In_2O_3 , 5 – спектр фотопроводимости нанокompозита ZnO/QD_CdSe

4.2.2.3. Спектральная зависимость фотопроводимости SnO₂/QD_CdSe

В данной работе спектральную зависимость наноконкомпозитов SnO₂/QD_CdSe не исследовали, поскольку она была подробно рассмотрена ранее (см. работы [101–103]). Тем не менее, мы охарактеризовали оптические свойства синтезированных нами образцов. На рисунке 4.33 представлены спектры поглощения индивидуального SnO₂, гексанового золя КТ CdSe и наноконкомпозита SnO₂/QD_CdSe(ole). Длинноволновый край поглощения SnO₂ выражен недостаточно резко, заметное поглощение светом образцом начинается с волн длиной порядка 450 нм. На спектре поглощения наноконкомпозита SnO₂/QD_CdSe(ole) в диапазоне волн 400–700 нм отчетливо проявляются особенности, обусловленные нахождением в нём КТ CdSe. Эти особенности связаны с наличием характерных максимумов поглощения, соответствующих переходам $1S(e) \rightarrow 1S_{3/2}(h)$ и $1P(e) \rightarrow 1P_{3/2}(h)$ в квантовых точках, которые наблюдаются как в спектре поглощения наноконкомпозита, так и в спектре поглощения гексанового золя КТ CdSe. При этом положение первого экситонного максимума поглощения в спектре наноконкомпозита сдвинуто относительно такового для золя КТ CdSe в сторону более длинных волн примерно на 5–7 нм.

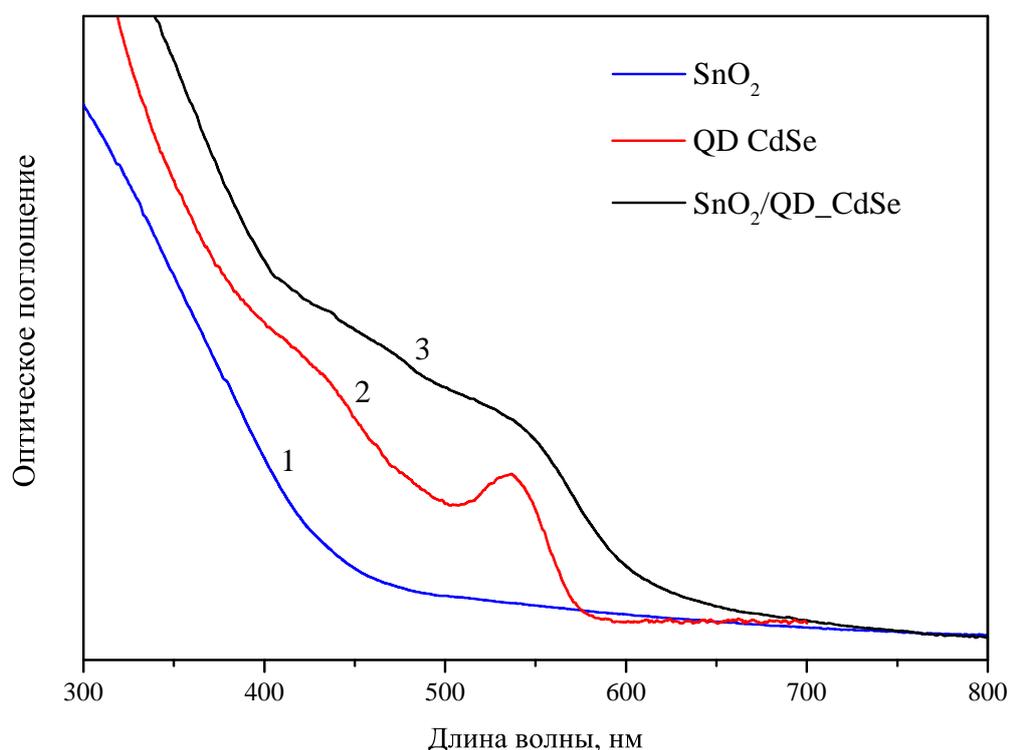


Рис. 4.33 1 — спектр оптического поглощения SnO₂, 2 — спектр оптического поглощения золя КТ CdSe в гексане, 3 — спектр оптического поглощения наноконкомпозита SnO₂/QD_CdSe(ole)

4.3. Влияние КТ CdSe на взаимодействие нанокристаллических оксидов ZnO, SnO₂, In₂O₃ с газовой фазой

В предыдущем разделе было показано, что нанокристаллические оксиды, сенсibilизированные квантовыми точками, обнаруживают фотопроводимость при освещении светом в полосе поглощения квантовых точек. Наиболее явно это наблюдалось для нанокристаллического оксида цинка, который в индивидуальном виде не обнаруживал фотопроводимости, но при сенсibilизации квантовыми точками CdSe становился фоточувствительным.

В литературном обзоре отмечено, что на фотопроводимость полупроводников критическое влияние оказывает состав газовой атмосферы, в которой находится полупроводник во время измерений. Нанокристаллические оксиды металлов, сенсibilизированные квантовыми точками, с этой стороны не являются исключением. В литературе имеются сведения о различном поведении фотопроводимости таких материалов при измерениях в воздухе и инертных газах. Однако данные о влиянии на фотопроводимость малых концентраций газов — что позволяло бы использовать данные наноконкомпозитные материалы в качестве газовых сенсоров — к моменту выполнения работы в литературе отсутствовали. В этом смысле настоящая работа призвана восполнить данный пробел.

Основанием для проведения таких исследований являются многочисленные работы об активации газовой чувствительности полупроводниковых оксидов при помощи светового облучения. В таких работах, как правило, используется излучение УФ диапазона, которое при определённых условиях позволяет активировать сенсорную чувствительность полупроводниковых оксидов (совместно с температурным воздействием, так и при комнатной температуре) как к газам-восстановителям, так и газам-окислителям. При этом, имеющиеся данные являются довольно бессистемными и зачастую не сопровождаются объяснениями с позиции какого-то общепринятого механизма.

Для исследования сенсорных свойств наноконкомпозитов были выбраны две модельные молекулы — CO и NO₂, проявляющие во взаимодействии с оксидами металлов восстановительные и окислительные свойства, соответственно. Кроме того, разработка материалов для детектирования именно этих газов в воздухе имеет большое практическое значение.

В качестве основного материала, на котором проводилось большинство модельных экспериментов по исследованию газовой чувствительности, был выбран нанокристаллический ZnO, сенсibilизированный КТ CdSe, стабилизированными олеиновой кислотой, поскольку данный материал обладает наиболее резкими отличиями в фотоэлектрических свойствах до и после сенсibilизации квантовыми точками. Содержание КТ CdSe в толстых наноконкомпозитных плёнках, нанесённых на измерительные чипы, соответствовало значениям, определённым для соответствующих порошков (подраздел 4.1.3.1.), с точностью ±10%.

4.3.1. Взаимодействие сенсibilизированных оксидов металлов с O₂

На рисунке 4.34 показано, как изменяется электропроводность образца ZnO/QD_CdSe(ole) в атмосфере с концентрацией кислорода 21 и 15%. На данном рисунке представлено два графика — один отражает изменение проводимости образца при подсветке зелёным светодиодом ($\lambda_{\max} = 530$ нм), второй — изменение проводимости этого же образца, но в отсутствие подсветки. Видно, что в отсутствие подсветки изменение состава атмосферы также оказывает влияние на проводимость образца, однако величина этого изменения ($\Delta\sigma$) в темновых условиях примерно в 20–40 раз меньше, чем при облучении светом.

В темновых условиях движущей силой изменения проводимости сенсора является изменение химического потенциала кислорода в газовой фазе, которое приводит к изменению поверхностной концентрации хемосорбированных частиц кислорода на поверхности оксида металла. Можно предположить, что при подсветке реализуется аналогичный механизм, однако в данном случае равное по величине отклонение химического потенциала кислорода приводит к значительно большему изменению в проводимости сенсора. Таким образом свет выступает в роли активатора, который усиливает чувствительность нанокompозита ZnO/QD_CdSe(ole) при комнатной температуре к изменению содержания кислорода в газовой фазе.

На рисунке 4.35 показано изменение электропроводности образцов ZnO, ZnO/QD_CdSe(ole) и ZnO/QD_CdSe(MPA) под воздействием зелёного света в атмосфере с концентрацией кислорода 20, 15, 10 и 0.4%. Измерения проводили при комнатной температуре, а подсветку осуществляли в циклическом режиме, таким образом, что на каждую концентрацию кислорода приходилась минимум одна кривая нарастания фотопроводимости длительностью 6 мин и одна кривая спада также длительностью 6 мин. Из полученных графиков видно, что с понижением концентрации кислорода в атмосфере проводимость образцов возрастает, однако фотоотклик, рассчитанный как отношение проводимости образцов при освещении к их темновой проводимости, наоборот, снижается. Величины фотоотклика, рассчитанные отдельно для каждого цикла подсветки как отношение $\sigma_{light}/\sigma_{dark}$ (обозначения см. на рисунке 4.35) приведены на рисунке 4.36. Как видно, наиболее выраженная зависимость фотоотклика от концентрации O₂ и большие его значения наблюдаются для образца ZnO/QD_CdSe(ole).

Согласно модели, предложенной в работе [100], принципиальный механизм увеличения электропроводности нанокompозитов ZnO/QD_CdSe под воздействием излучения видимого диапазона состоит в фотодесорбции кислорода с поверхности ZnO, аналогично тому, как это происходит в случае индивидуальных оксидов ZnO, SnO₂, In₂O₃ и др. при воздействии на них излучения ультрафиолетового диапазона. При температуре ниже 400°C взаимодействие молекулярного кислорода с поверхностью полупроводниковых оксидов *n*-типа проводимости приводит к образованию различных форм хемосорбированного кислорода (уравнения 2.3–

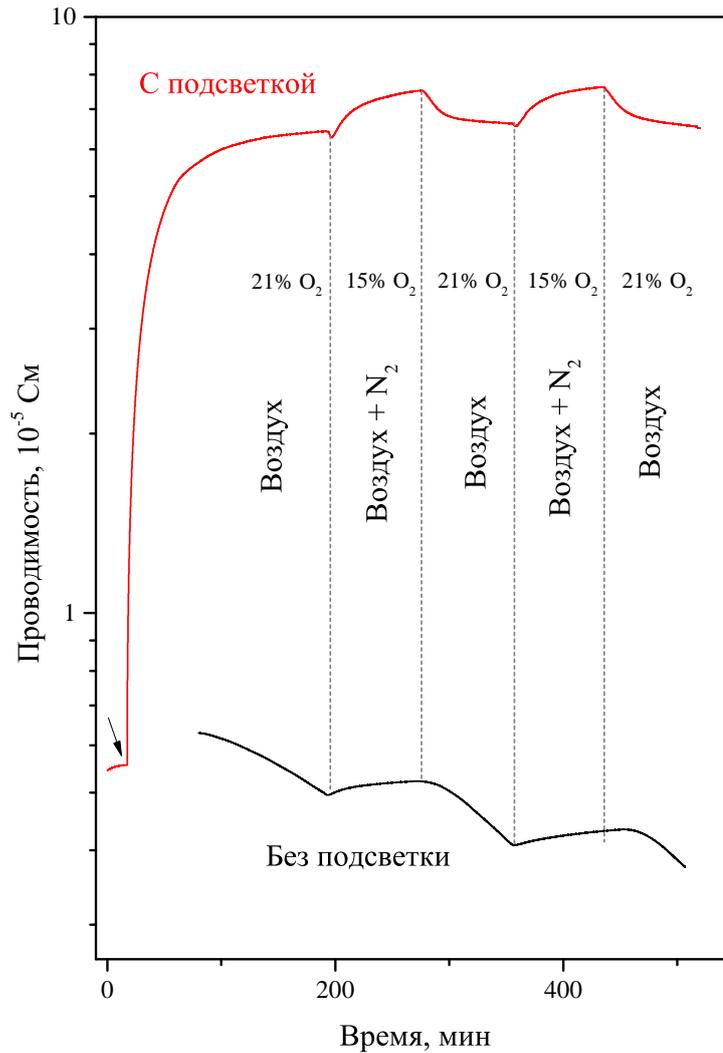
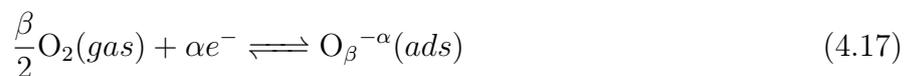


Рис. 4.34 Влияние подсветки на проводимость сенсора ZnO/QD_CdSe при различной концентрации кислорода в газовой фазе. Момент включения источника излучения показан черной стрелкой.

2.7). В общем виде этот процесс может быть записан следующим образом:



Независимо от механизма проводимости поликристаллического материала, хемосорбция кислорода на поверхности полупроводников n -типа всегда приводит к снижению их электропроводности (см. подраздел 2.1.1.). При освещении нанокompозита ZnO/QD_CdSe светом в полосе поглощения квантовых точек происходит их фотовозбуждение, которое характеризуется переходом электронов из основного состояния на более высокий уровень $1S(e)$. При наличии определенной энергетической выгоды (понижения свободной энергии системы), возможен перенос таких фотовозбуждённых электронов с уровня $1S(e)$ в зону проводимости оксида металла. При этом в квантовых точках остаются фотовозбуждённые дырки, которые также могут быть перенесены в оксид металла посредством перехода на локальные энергетические уровни внутри запрещённой зоны ZnO (другими словами про-

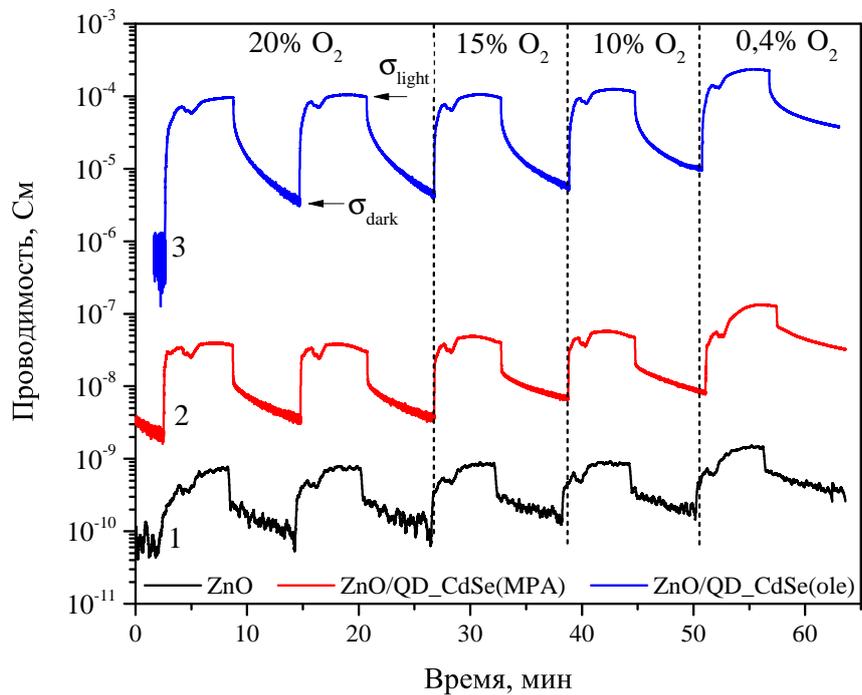


Рис. 4.35 Проводимость образцов ZnO (1), ZnO/QD_CdSe(MPA) (2) и ZnO/QD_CdSe(ole) в атмосфере с различной концентрацией кислорода при периодической подсветке зелёным светодиодом ($\lambda_{max} = 530$ нм) и комнатной температуре.

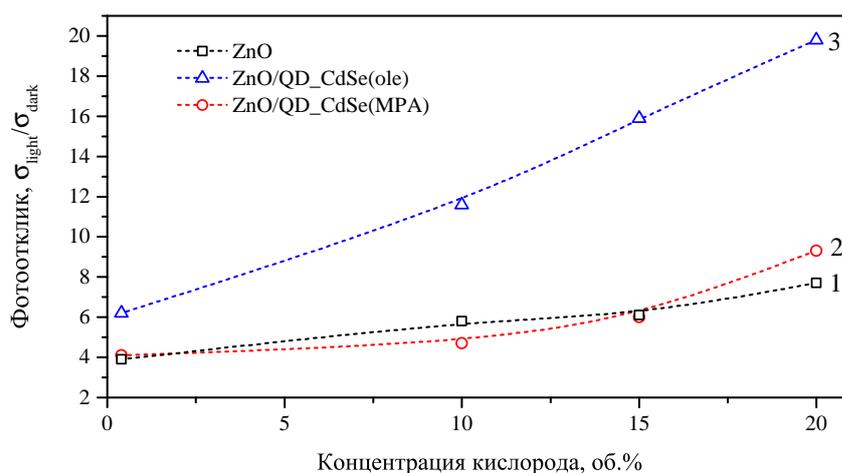
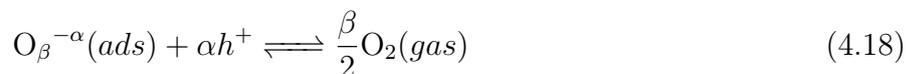


Рис. 4.36 Зависимость фотопотклика образцов ZnO (1), ZnO/QD_CdSe(MPA) (2) и ZnO/QD_CdSe(ole) от концентрации кислорода при периодической подсветке зелёным светодиодом ($\lambda_{max} = 530$ нм) и комнатной температуре.

исходит перенос электрона от локального уровня к квантовой точке, в результате чего происходит восстановление её электронейтральности). Дырки, перенесенные таким образом, могут рекомбинировать с хемосорбированным кислородом на поверхности полупроводникового оксида:



Таким образом, есть два типа процессов, влияющих на концентрацию носителей заряда в кристаллических зёрнах оксида металла:

1. Инжекция электронов и дырок в оксидную матрицу из фотовозбуждённых квантовых точек;
2. Адсорбция и десорбция кислорода с поверхности оксидной матрицы, которая протекает с захватом и высвобождением электронов.

Хотя фотовозбуждённые квантовые точки могут инжектировать в оксидную матрицу как электроны, так и дырки, вероятность второго процесса существенно ниже, чем первого. Исследования, проведённые на системе NiO/QD_CdSe, показали, что даже при благоприятных условиях (большая разница в энергии уровней, между которыми происходит перенос дырок, $\Delta G_{HT} = 0.45$) k_{HT} имеет значение $3.3 \times 10^9 \text{ c}^{-1}$ [91]. Для сравнения, k_{ET} в системе ZnO/QD_CdSe имеет величину $1.15 \times 10^{11} \text{ c}^{-1}$ при размере квантовых точек порядка синтезированных в настоящей работе, при этом ΔG_{ET} равняется ~ 0.04 эВ [95]. Таким образом, вероятные значения константы скорости инжекции дырок на 2–3 порядка меньше константы скорости инжекции электронов. Это приводит к тому, что под воздействием света в нанокompозитах происходит процесс разделения зарядов — в результате инжекции электронов кристаллиты оксида металла приобретают отрицательный заряд, а квантовые точки — напротив, положительный. При этом стационарное состояние фотопроводимости характеризуется установлением равенства скоростей между процессами, ведущими к уменьшению концентрации электронов в кристаллитах (инжекция дырок и адсорбция кислорода) и процессами, ведущими к увеличению концентрации электронов в кристаллитах (инжекция электронов и десорбция кислорода). Следует также учесть, что не все инжектируемые дырки способны вызывать десорбцию кислорода согласно уравнению (4.17), а часть из них может рекомбинировать с электронами в кристаллитах ZnO, поэтому скорость фотодесорбции кислорода всегда будет меньше скорости инжекции дырок.

Малое значение константы скорости инжекции дырок позволяет предположить, что именно эта стадия является лимитирующей в процессах зарядового (и связанного с ним массового) транспорта в рассматриваемых нанокompозитах. Данное предположение подтверждается кривыми релаксации фотопроводимости нанокompозитов, рассмотренными в подразделе 4.2.1. Эти кривые показывают экспоненциальный характер спада фотопроводимости,

который свидетельствует о рекомбинации неравновесных носителей заряда внутри полупроводника. В противоположность этим результатам, кинетика спада фотопроводимости, возбужденной УФ излучением, на чистых оксидах металлов показывает иной характер спада, который описывается уравнением Еловича (4.13) и свидетельствует о том, что спад фотопроводимости контролируется преимущественно процессом хемосорбции кислорода [23]. При возбуждении межзонных переходов в полупроводниковых оксидах металлов возникающие фотовозбужденные дырки под воздействием градиента электростатического потенциала, вызванного искривлением зон, «выталкиваются» на поверхность кристаллитов и с высокой эффективностью рекомбинируют с электронами, захваченными хемосорбированным кислородом. Это приводит к существенному понижению концентрации хемосорбированных частиц кислорода на поверхности кристаллитов, поэтому в темновых условиях восстановление концентрации хемосорбированного кислорода к равновесной является решающим процессом, влияющим на проводимость. В случае же нанокompозитов, за счёт малой скорости инжекции дырок, отклонение поверхностной концентрации хемосорбированных частиц кислорода при подсветке от своего темного (равновесного) значения будет небольшим. Основной причиной увеличения электропроводности материалов в процессе облучения будет инжекция дополнительных электронов из фотовозбуждённых квантовых точек. В результате, при выключении подсветки, процесс хемосорбции кислорода уже не будет определяющим для кинетики спада фотопроводимости, и спад фотопроводимости будет контролироваться процессами рекомбинации фотовозбуждённых носителей заряда (электронов и дырок) между собой. В этом, по нашему мнению, и заключается различие между активированным состоянием, которое достигается для чистых оксидов металлов под воздействием УФ и для нанокompозитов под воздействием видимого света.

В общем случае можно сказать, что фотовозбуждённые КТ CdSe интенсифицируют процесс взаимодействия оксида цинка с молекулярным кислородом, причём влияние это затрагивает противоположные процессы: как адсорбцию, так и десорбцию. При этом активированное состояние, которое возникает в нанокompозитах под действием света, отличается от того, которое достигается в результате активации полупроводниковых оксидов металлов с помощью теплового воздействия или УФ излучения. Воздействие видимого света на нанокompозиты приводит к повышению чувствительности их электрофизических свойств к составу газовой среды.

4.3.2. Взаимодействие сенсibilизированных оксидов металлов с NO_2

4.3.2.1. Фотостимулированная десорбция NO_2

В предыдущем подразделе было установлено, что фотопроводимость ZnO/QD_CdSe имеет явную зависимость от концентрации кислорода в газовой фазе. Это наталкивает на

мысль, что аналогичным образом на проводимость сенсора могут оказывать влияние другие газы-окислители, например NO_2 . Чтобы проверить это предположение, а также выявить роль КТ CdSe в этом процессе, был проведён следующий эксперимент, состоящий из 5 этапов (рисунок 4.37).

- I Оба сенсора — ZnO и ZnO/QD_CdSe — находились в измерительной ячейке в потоке сухого воздуха и в отсутствие освещения. Их проводимость при этом имела определённое (постоянное) значение. В процессе измерений температура чувствительных слоёв была на уровне комнатной — 25°C .
- II Затем в поток воздуха, проходящего через ячейку, ввели NO_2 в концентрации 1 ppm. Проводимость обоих сенсоров при этом резко снизилась, что является типичным откликом полупроводниковых оксидов *n*-типа к газам-окислителям вследствие реакции $\text{NO}_2 + e^- \longrightarrow \text{NO}_2^-$.
- III Поступление NO_2 в ячейку прекратили, и снова оставили образцы в потоке чистого воздуха. Видно, что даже при отсутствии в потоке NO_2 проводимость образцов практически не изменяется, что указывает на прочную связь хемосорбированных молекул NO_2 с поверхностью ZnO.
- IV Образцы облучили светом с помощью встроенного в ячейку светодиода ($\lambda = 530$ нм). При этом проводимость ZnO практически не изменилась, а проводимость ZnO/QD_CdSe возросла примерно на 2 порядка.
- V При выключении источника излучения проводимость образца ZnO/QD_CdSe спадает и возвращается к изначальному значению, которое имел сенсор на этапе I. (показано штриховой линией). Проводимость ZnO при этом осталась на уровне, достигнутом при введении в газовый поток NO_2 .

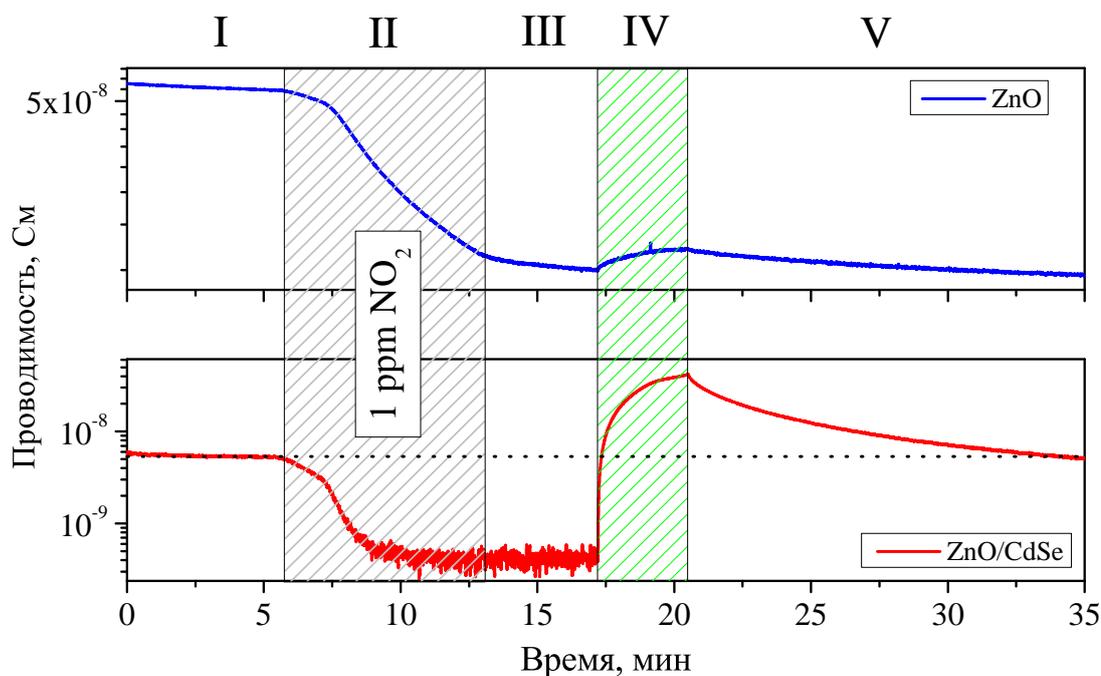


Рис. 4.37 Влияние КТ CdSe на фотодесорбцию NO_2 с поверхности ZnO

Из проведённого эксперимента видно, что присутствие КТ CdSe критическим образом влияет на процесс взаимодействия ZnO с NO_2 под действием света. Хотя оба образца в присутствии NO_2 снижают свою электропроводность, только образец ZnO/QD_CdSe восстанавливает свою электропроводность к исходному значению под действием подсветки. Это свидетельствует об обратимом взаимодействии нанокompозита с NO_2 , которое происходит при облучении светом в полосе поглощения КТ CdSe. Очевидно, что такое поведение коррелирует с фотоэлектрическими свойствами образцов: индивидуальный ZnO не проявляет фоточувствительности к световому излучению используемого диапазона, в то время как нанокompозит ZnO/QD_CdSe обнаруживает значительную фотопроводимость. Из этого следует, что ключевую роль в обеспечении обратимого взаимодействия ZnO с NO_2 имеют фотовозбуждённые носители заряда, которые образуются при облучении нанокompозита ZnO/QD_CdSe светом в полосе поглощения квантовых точек. Стоит отметить, что возможность обратимого изменения параметров материала в зависимости от состава газовой фазы является критическим требованием, предъявляемым к материалам, претендующим на роль газовых сенсоров.

С другой стороны, из литературных данных известно, что подобное обратимое взаимодействие ZnO с газами-окислителями может быть инициировано ультрафиолетовым излучением, энергия квантов которого сравнима с шириной запрещённой зоны полупроводника [15; 115]. В таком случае, можно говорить, что в рассмотренном выше эксперименте квантовые точки CdSe играют роль сенсibilизатора, т.е. позволяют получить эффект сенсорной чувствительности при использовании излучения с меньшей энергией квантов, чем это требуется для чистой матрицы ZnO.

Исходя из предположения, что хемосорбция молекул NO_2 протекает с захватом электрона проводимости, а хемосорбированные молекулы NO_2 не подвергаются диссоциации, можно предложить следующий механизм, объясняющий полученные данные. Вследствие значительного различия в энергии сродства к электрону E_{aff} молекул O_2 и NO_2 (0.45 и 2.27 эВ), хемосорбированные молекулы NO_2 должны формировать более глубокие локальные уровни в запрещённой зоне ZnO , отвечающие захваченным электронам. Существенное различие в E_{aff} также приводит к тому, что в случае NO_2 адсорбционное равновесие в большей степени сдвинуто в сторону образования хемосорбированной формы, чем для O_2 . Поэтому в присутствии O_2 контролирующим фактором, влияющим на проводимость полупроводника становится именно концентрация NO_2 .

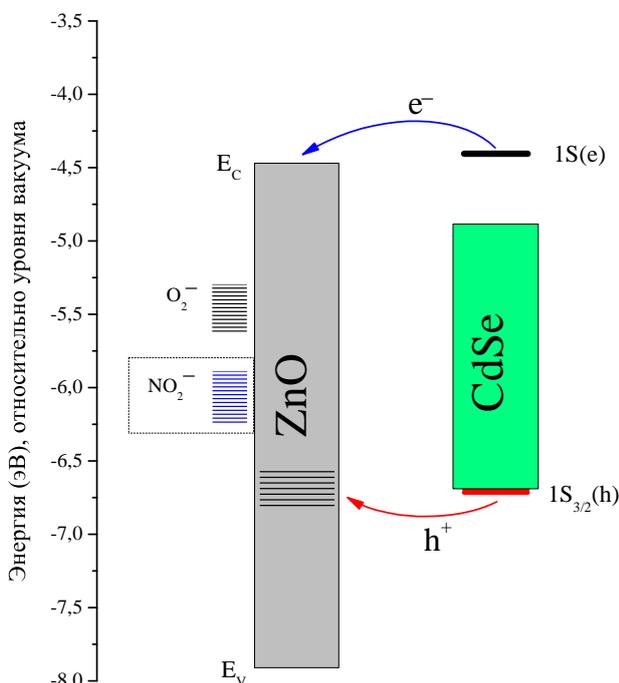


Рис. 4.38 Диаграмма, показывающая расположение энергетических уровней в нанокompозите $\text{ZnO}/\text{QD}_{\text{CdSe}}$. Закрашенными прямоугольниками обозначена запрещённая энергетическая зона объёмных материалов, чёрточками — дискретные уровни квантовых точек.

При фотовозбуждении КТ CdSe происходит инжекция электронов из квантовой точки в оксидную матрицу, при этом в квантовых точках остаются фотовозбуждённые дырки, которые посредством взаимодействия с локальными уровнями внутри запрещенной зоны ZnO могут также быть инжектированы в оксидную матрицу, где затем вступают в рекомбинацию с электронами, локализованными в хемосорбированных молекулах O_2 и NO_2 :



где $\text{X}=\text{NO}_2, \text{O}_2$. Результатом этого процесса является высвобождение электрона, захваченного хемосорбированными молекулами, переход участвовавших в рекомбинации молекул в

физически адсорбированную форму с последующей их десорбцией и восстановление электронейтральности квантовой точки. Данный механизм может быть проиллюстрирован диаграммой, отражающей положение энергетических зон и уровней в исследуемой системе (рисунок 4.38). Положение зон ZnO и CdSe взято из литературных источников [116], а положение уровней квантовой точки CdSe рассчитано из предположения, что при уменьшении размера нанокристалла смещение краёв валентной зоны и зоны проводимости происходит обратно пропорционально эффективной массе электронов и дырок в данном материале [105]. В предлагаемой нами модели наиболее неопределённой информацией является энергия электронов, локализованных в адсорбированных молекулах O_2 и NO_2 . В литературе утверждается, что уровни электронов в молекулах O_2 , хемосорбированных на поверхности ZnO располагаются на 1.1–0.8 эВ ниже края зоны проводимости [117, с. 190]. Информация относительно энергии захваченных электронов в хемосорбированных молекулах NO_2 в литературе отсутствует. Однако, судя по тому, что для образца ZnO/QD_CdSe наблюдается полное восстановление проводимости к базовому значению при экспериментах с NO_2 и подсветкой, можно предположить, что это происходит вследствие полной фотодесорбции хемосорбированных молекул NO_2 . Это имеет место том случае, когда локальные уровни захваченных электронов в хемосорбированных молекулах NO_2 лежат выше по энергии уровня $1S_{3/2}(h)$ в КТ CdSe. Из диаграммы на рисунке 4.38 видно, что в таком случае предполагаемое положение уровней электронов в NO_2^- может находиться в диапазоне 1.2–2.3 эВ ниже края зоны проводимости в ZnO.

4.3.2.2. Сенсорные измерения при постоянной подсветке

Для практического применения обнаруженного нами эффекта следует изменить методику эксперимента, чтобы единственной переменной величиной стал состав газовой среды. Таким образом, температура измерений, интенсивность облучения и скорость газового потока газа через ячейку должны быть зафиксированы. Поскольку в данном эксперименте световое облучение выступает очевидной заменой нагреву, появилась возможность оценить, насколько такой подход может дать выигрыш в энергопотреблении сенсора. Для этого мы использовали прототип сенсора, изготовление которого описано в подразделе 3.2.10.

Для построения концентрационной зависимости сенсорного сигнала было выбрано 5 концентраций NO_2 : 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0 и 5.0 ppm. Изменение концентраций NO_2 в эксперименте происходило в порядке их возрастания. Длительность импульса газа для каждой концентрации составляла 30 мин, после чего следовала продувка сенсорной камеры чистым воздухом в течение 2 часов.

Из рисунка 4.39 видно, что темновое сопротивление сенсора R_d составляло 12.5 МΩ, а после включения светодиода установилось на уровне $R_{it} = 2.4$ МΩ. При подаче NO_2 сопротивление сенсора возрастало, причём на рисунке ясно видно, что с увеличением концентрации NO_2 отклик сенсора также увеличивается, а при продувке воздухом сопротивление сенсора

снова возвращалось к базовому значению (отмеченному на рисунке 4.39 синей штриховой линией).

Для расчёта сенсорного сигнала было использовано значение сопротивления R_{gas} , которого достиг сенсор по истечении 30 мин в присутствии NO_2 . Зависимость сенсорного сигнала $S = R_{gas}/R_{lt}$ от концентрации NO_2 удовлетворительно линеаризуется в билогарифмических координатах (рисунок 4.40), что указывает на степенной характер данной зависимости:

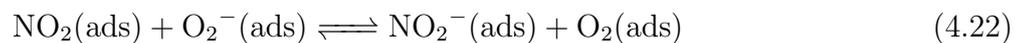
$$S \propto C_{\text{NO}_2}^k \quad (4.20)$$

Аппроксимация экспериментальной зависимости степенной функцией даёт $k = 0.55$, таким образом, сенсорный сигнал приблизительно пропорционален квадратному корню от концентрации NO_2 . Проведя линейную интерполяцию полученной зависимости к $S=1$ можно получить нижний предел определения, которой в данном случае составил 0.04 ppm. Отметим, что эти характеристики сенсора были получены при потреблении светодиодом мощности 1 мВт, в то время как потребление энергии электронагревателем сенсора при нагреве чувствительного слоя до 300°C составляет порядка 300 мВт.

Степенной характер концентрационной зависимости сенсорного сигнала является типичным поведением сенсоров резистивного типа. Однако, как показано в работе [5], если за формирование сенсорного сигнала отвечает процесс хемосорбции, протекающий с захватом одного электрона



то показатель степени k в уравнении 4.20 должен быть равен 1. Можно предположить различные версии, почему полученное нами экспериментальное значение отличается от ожидаемого. В первую очередь, следует учитывать, что возможно как минимум два различных механизма хемосорбции NO_2 : непосредственно на свободных центрах согласно уравнению 4.21, а также посредством вытеснения хемосорбированных молекул кислорода с занятых центров адсорбции [118; 119]



Возможность протекания процесса (4.22) в прямом направлении обусловлена понижением свободной энергии системы, однако кинетически этот процесс может быть заторможен. Очевидно, что при наличии достаточного количества свободных центров адсорбция диоксида азота преимущественно будет происходить по более быстрому механизму (4.21), требующему меньшей энергии активации, чем процесс (4.22). В таком случае более медленный процесс (4.22) может быть ответственен за изменение сопротивления сенсора на достаточно долгих временных масштабах. Параллельное протекание двух различных процессов может

быть причиной отклонения показателя степени от ожидаемого значения, предсказанного только для случая, когда реализуется единственный механизм хемосорбции (4.21).

Следует однако учесть, что возможны два принципиально различных механизма электронной проводимости поликристаллических полупроводников — в одном случае проводимость определяется высотой электростатических барьеров на границах зёрен, в другом же случае кристаллиты целиком находятся в состоянии обеднения носителями заряда и потенциальные барьеры на границах зёрен возникнуть не могут, поэтому проводимость материала определяется общей концентрацией свободных носителей заряда. Оба механизма могут быть реализованы для одного материала, а критической величиной, определяющей возможность возникновения потенциальных барьеров на границах зёрен обычно считают длину экранирования Дебая. Для ZnO, согласно литературным данным, она составляет 30 нм, поэтому для синтезированного в данной работе нанокристаллического ZnO с размером кристаллитов 15–20 нм должен реализоваться второй механизм, при котором проводимость определяется концентрацией свободных носителей заряда в кристаллических зёрнах. Из этого следует, что хемосорбция NO₂ по механизму (4.21) должна очевидно приводить к снижению электронной проводимости материала, однако процесс (4.22) вообще не должен оказывать влияния на проводимость, поскольку при этом количество захваченных электронов не изменяется.

Заметим, однако, что длина экранирования Дебая не является константой для материала, а зависит от концентрации носителей заряда в полупроводнике (см. уравнение 2.8), которая для образцов, синтезированных различными способами, может отличаться. Поэтому вопрос о механизме проводимости в синтезированных нами образцах нанокристаллического ZnO является открытым. Интересно отметить, что в случае барьерного механизма на проводимость поликристаллического полупроводника теоретически могут оказывать влияние оба рассмотренных процесса хемосорбции. Хемосорбция на свободных центрах по механизму (4.21) приводит увеличению количества отрицательного заряда на поверхности зёрен, и как следствие — увеличению высоты электростатического барьера на их поверхности и падению проводимости материала в соответствии с уравнением (2.10). В результате хемосорбции по конкурирующему механизму (4.22) число захваченных электронов не изменяется, однако усиливается их локализация в поверхностных состояниях. Это можно рассматривать как увеличение «ионности» связи между адсорбатом и твёрдым телом, результатом чего должно быть также увеличение высоты электростатических барьеров на границах зёрен.

В завершение отметим ещё одну возможную причину несоответствия полученного показателя степени в уравнении 4.20 ожидаемому значению. Величины сопротивления сенсора R_{gas} , которые использовались для расчёта сенсорного сигнала, не являются стационарными, т. е. за 30 минут, в ходе которых происходила подача NO₂, сопротивление сенсора не достигало установившегося значения. Эксперименты показали, что для установления постоянного сопротивления требуется время порядка 5–10 ч. Вместе с тем, уравнение (4.20), обоснование которого приведено в работе [5], предполагает достижение стационарных усло-

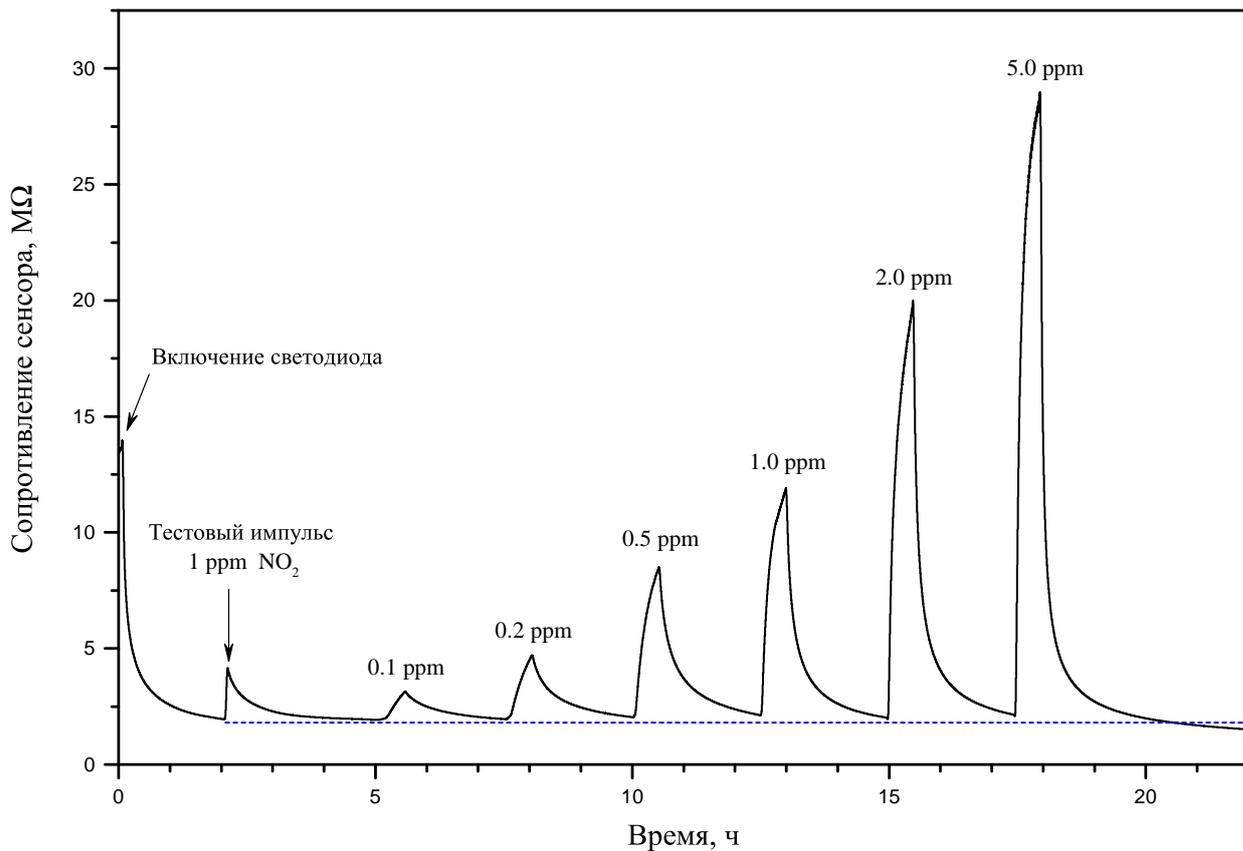


Рис. 4.39 Зависимость сопротивления сенсора ZnO/QD_CdSe от концентрации NO₂ при постоянной подсветке и комнатной температуре.

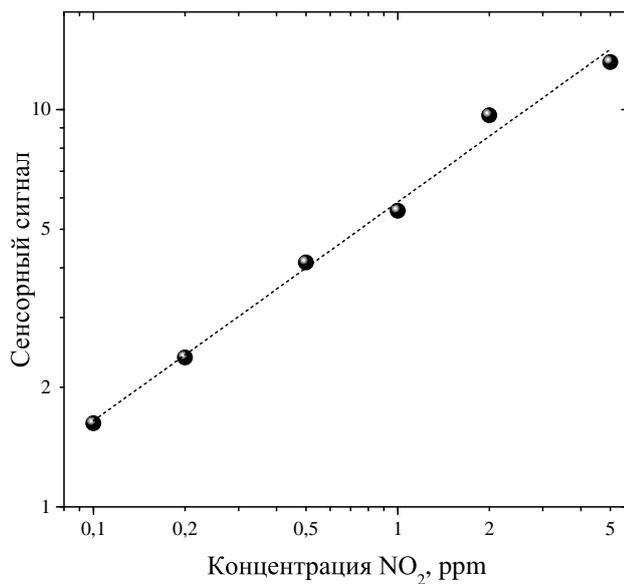


Рис. 4.40 Зависимость сопротивления сенсора ZnO/QD_CdSe от концентрации NO₂ при постоянной подсветке и комнатной температуре.

вий между полупроводниковым сенсором и газовой фазой.

Поэтому относительно полученных значений сенсорного сигнала следует говорить, что они отражают скорость изменения сопротивления сенсора $\Delta R/\Delta t$, которая определяется (при постоянной температуре) концентрацией NO_2 в воздухе. Можно предположить, что скорость изменения сопротивления сенсора определяется скоростью хемосорбции NO_2 :

$$\frac{d\sigma}{dt} = -f \left(\frac{dC_{\text{NO}_2}}{dt} \right) \quad (4.23)$$

Производная в левой части уравнения (4.23) обозначает скорость падения электропроводности сенсора, в правой — скорость хемосорбции NO_2 . В таком случае вид этой зависимости определяется механизмом проводимости нанокристаллического материала. В отсутствие электростатических барьеров логично предположить, что между скоростью адсорбции NO_2 и скоростью падения проводимости имеется линейная связь. Если же проводимость нанокристаллического материала определяется высотой электростатических барьеров между зёрнами, по-видимому, функциональная связь будет иметь более сложный вид.

4.3.2.3. Сенсорные измерения при периодической подсветке

Измерения, проведённые в предыдущем разделе, показали, что при «классической» постановке эксперимента, когда сопротивление сенсора выражено функцией от состава газовой среды, возникают определённые трудности, которые связаны с очень долгими временами установления стационарного состояния. Поэтому нами была использована альтернативная методика измерений, которая не требует достижения стационарности электрофизических свойств относительно состава газовой фазы [120; 121]. Согласно данной методике подсветка сенсора осуществляется в пульсирующем режиме с небольшим периодом, в результате чего изменение сопротивления сенсора во времени приобретает также периодический характер и представляет собой чередование кривых спада и нарастания фотопроводимости. При многократном повторении цикла включения и выключения подсветки изменение сопротивления сенсора в каждом из последующих циклов становится очень близким по сравнению с предыдущим. Данное стационарное состояние можно охарактеризовать минимальным сопротивлением R_{light} , которое достигается во время подсветки сенсора и максимальным R_{dark} , которое достигается в отсутствие подсветки (рисунок 4.41). Отношение

$$S_{per} = \frac{R_{dark}}{R_{light}} \quad (4.24)$$

изменяется в зависимости от состава атмосферы и может использоваться в качестве «сенсорного сигнала» для данной методики измерения.

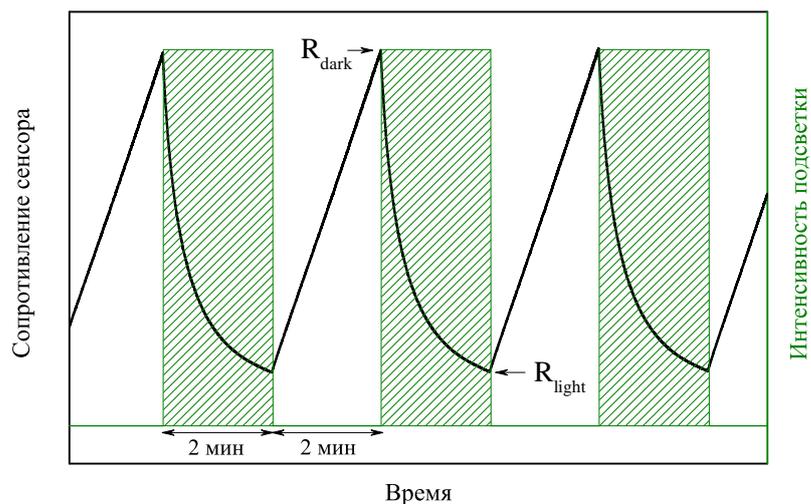


Рис. 4.41 Схема проведения сенсорных измерений с периодической подсветкой.

Сенсорные измерения по отношению к NO_2 при периодической подсветке были выполнены при комнатной температуре для всех трёх матриц (ZnO , SnO_2 и In_2O_3), сенсibilизированных КТ CdSe . Периодическую подсветку осуществляли включением и выключением светодиода через равные промежутки времени — 2 мин (рисунок 4.41). Концентрацию NO_2 изменяли ступенчато, сначала в направлении возрастания концентрации, затем — к убыванию. Длительность каждого этапа составляла 60 мин, таким образом для каждой концентрации записывалось 15 периодов подсветки. Рассмотрим полученные результаты подробнее для каждой матрицы.

Нанокompозит $\text{ZnO}/\text{QD_CdSe}$ На рисунке 4.42 показано изменение сопротивления сенсоров ZnO , $\text{ZnO}/\text{QD_CdSe}(\text{ole})$ и $\text{ZnO}/\text{QD_CdSe}(\text{MPA})$ при периодической подсветке в присутствии различных концентраций NO_2 . На логарифмической шкале сопротивления видно, что при увеличении концентрации NO_2 возрастает отношение $R_{\text{dark}}/R_{\text{light}}$ для обоих сенсоров, сенсibilизированных квантовыми точками. Также при увеличении концентрации NO_2 возрастает среднее сопротивление сенсоров, которое можно выразить величиной $(R_{\text{dark}} + R_{\text{light}})/2$. В целом, среднее сопротивление сенсора $\text{ZnO}/\text{QD_CdSe}(\text{MPA})$ выше, чем $\text{ZnO}/\text{QD_CdSe}(\text{ole})$. Сопротивление сенсоров при одинаковых концентрациях NO_2 , полученных как при возрастании, так и при убывании детектируемого газа в воздухе, очень близки, что указывает на хорошую способность данных сенсоров к обратимой работе. Наибольшее расхождение наблюдается при детектировании малых концентраций NO_2 (0.2 ppm). При завершении измерительного цикла сопротивление обоих сенсоров на основе нанокompозитов возвращается на воздухе к начальному состоянию. Сенсор на основе индивидуального ZnO на воздухе также показывает периодическое изменение сопротивления, однако уже в присутствии 0.2 ppm NO_2 его сопротивление резко возрастает и превышает измерительный

предел прибора. При завершении измерительного цикла, в атмосфере чистого воздуха, сопротивление ZnO вновь возвращается в измерительный диапазон.

Нанокompозит SnO₂/QD_CdSe На рисунке 4.43 показано изменение сопротивления сенсоров SnO₂ и SnO₂/QD_CdSe(ole) при периодической подсветке в присутствии различных концентраций NO₂. Как видно, оба сенсора показывают периодическое изменение сопротивления под воздействием импульсной подсветки, как на воздухе, так и в присутствии NO₂. Таким образом, в данном случае КТ CdSe не оказывают значительного влияния на взаимодействие нанокристаллического SnO₂ с NO₂. Оба сенсора обладают достаточно высоким сопротивлением (~1 ГОм), которое в присутствии NO₂ приближается к пределу измерения прибора, при этом среднее сопротивление сенсibilизированного образца оказывается несколько ниже, чем индивидуальной матрицы SnO₂. Высокое сопротивление образцов также приводит к большой погрешности, которая проявляется в существенном разбросе значений R_{dark}/R_{light} каждого отдельного цикла подсветки при одной и той же концентрации NO₂.

Нанокompозит In₂O₃/QD_CdSe На рисунке 4.44 показано изменение сопротивления сенсоров In₂O₃ и In₂O₃/QD_CdSe(ole) при периодической подсветке в присутствии различных концентраций NO₂. Оба сенсора демонстрируют периодическое изменение сопротивления под влиянием импульсной подсветки, как на воздухе, так и в присутствии NO₂. Однако в данном случае влияние КТ CdSe на сенсорные характеристики оксида металла выражено более отчётливо. На логарифмической шкале заметно, что при одинаковых концентрациях NO₂ отношение R_{dark}/R_{light} существенно выше для сенсibilизированного образца, чем для чистого In₂O₃. Другой особенностью является высокая воспроизводимость значений R_{dark} и R_{light} при одной и той же концентрации NO₂. По-видимому, такая точность связана с более низким (по сравнению с ZnO и SnO₂) сопротивлением данных образцов, что позволяет проводить измерения с меньшей погрешностью. В результате повышения точности измерений появляется возможность детектирования NO₂ с более высоким разрешением. Пользуясь этим, мы провели эксперимент с большим набором концентраций (рисунок 4.45), чтобы получить более точный вид зависимости сенсорного сигнала R_{dark}/R_{light} от концентрации NO₂ (рисунок 4.46). Последний рисунок также наглядно демонстрирует эффект квантовых точек на величину сенсорного сигнала. Для концентрации 1.6 ppm NO₂ сенсорный сигнал образцов In₂O₃/QD_CdSe и In₂O₃ отличается в 5.5 раз.

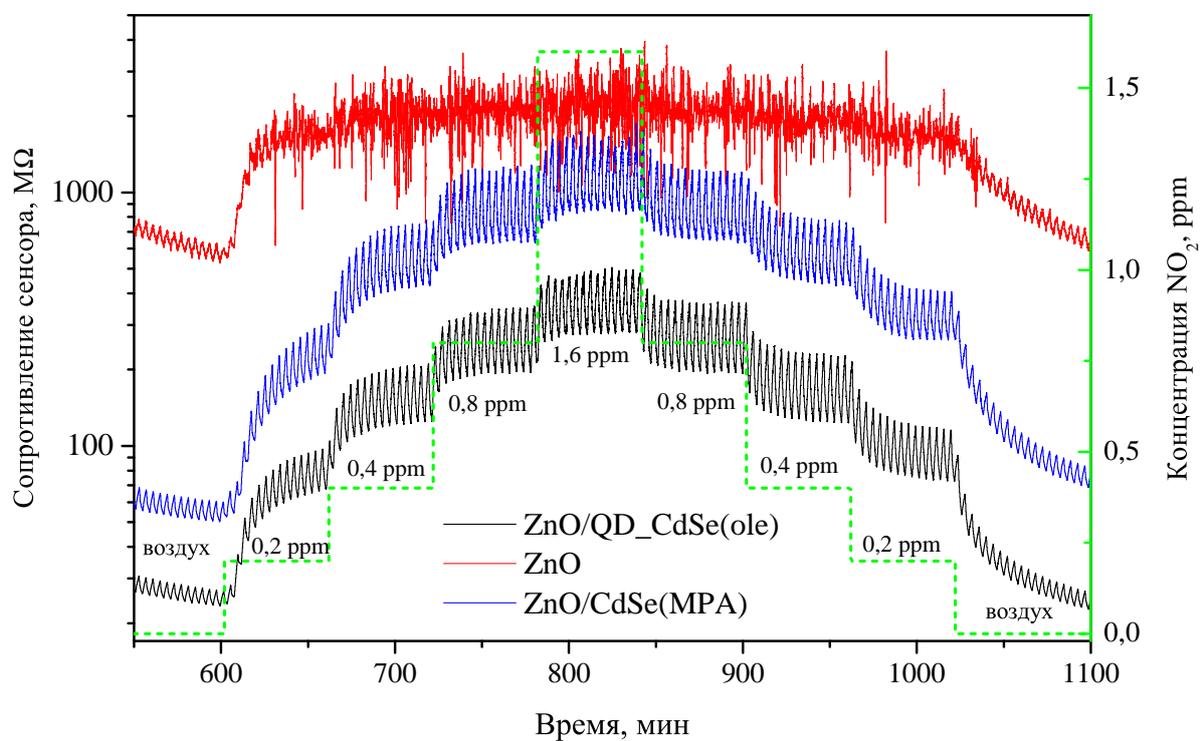


Рис. 4.42 Изменение сопротивления сенсоров ZnO, ZnO/QD_CdSe(ole) и ZnO/QD_CdSe(MPA) при периодической подсветке в присутствии различных концентраций NO₂. Программа изменения концентрации NO₂ в процессе эксперимента отмечена зелёной линией.

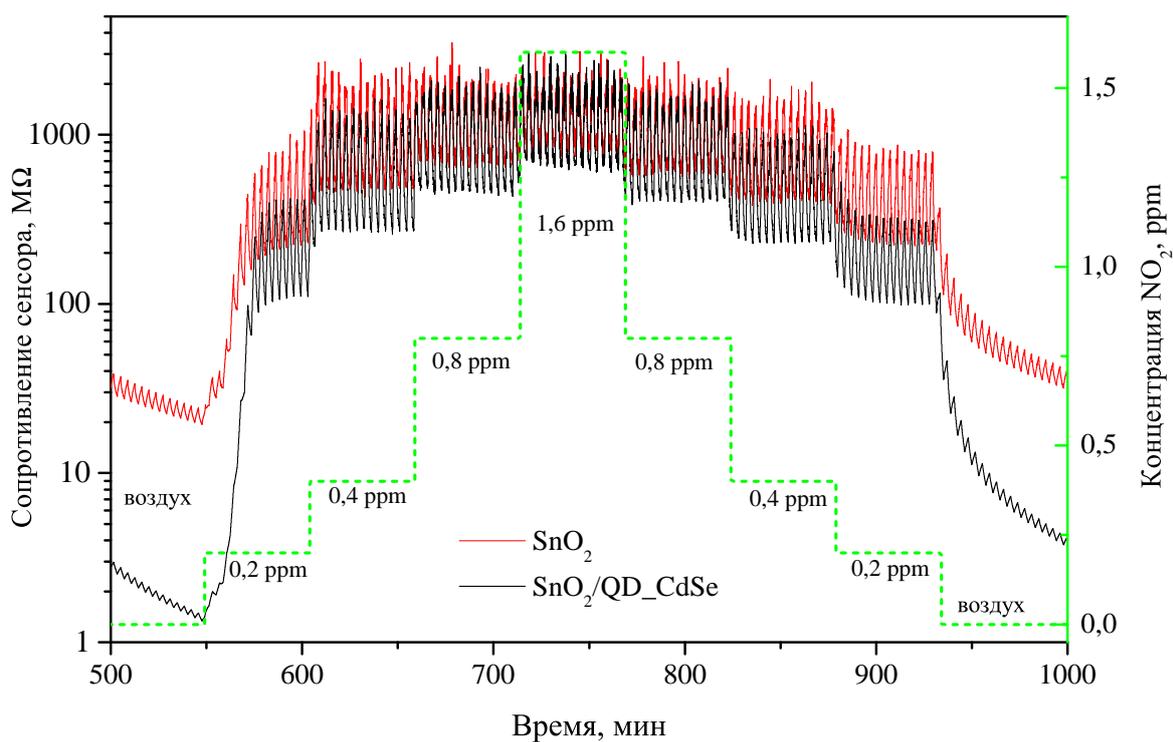


Рис. 4.43 Изменение сопротивления сенсоров SnO_2 и $\text{SnO}_2/\text{QD_CdSe}$ при периодической подсветке в присутствии различных концентраций NO_2

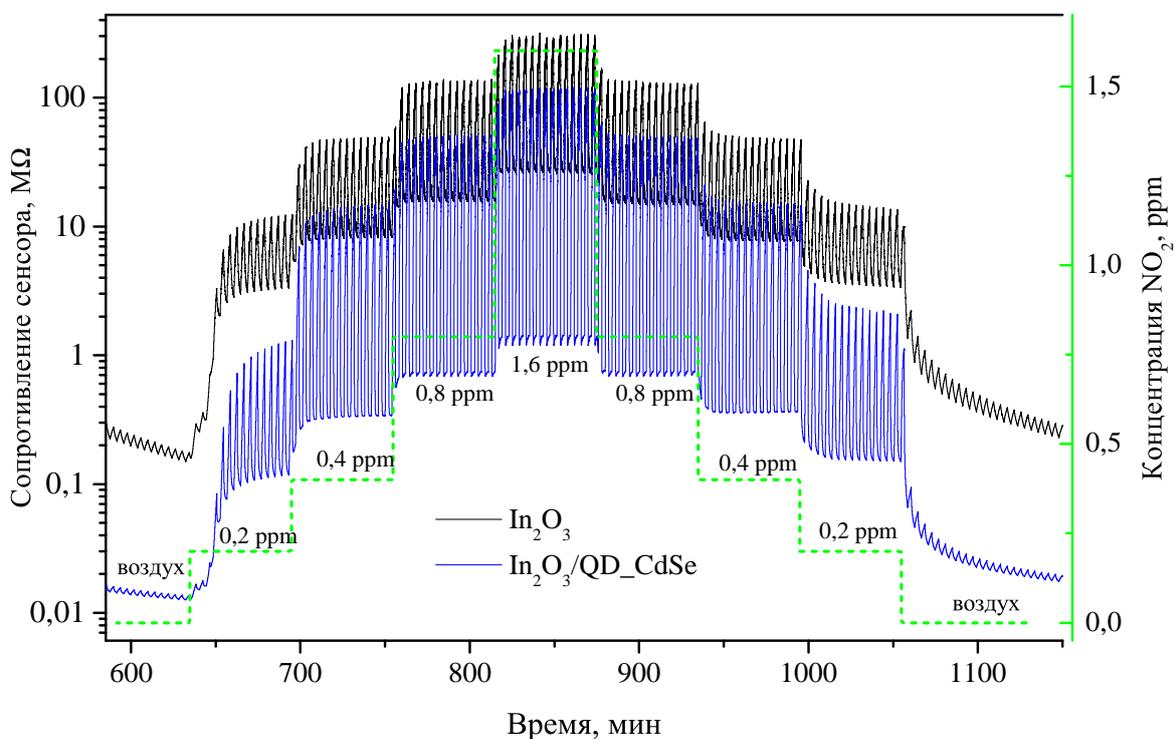


Рис. 4.44 Изменение сопротивления сенсоров In_2O_3 и $\text{In}_2\text{O}_3/\text{QD_CdSe}$ при периодической подсветке в присутствии различных концентраций NO_2

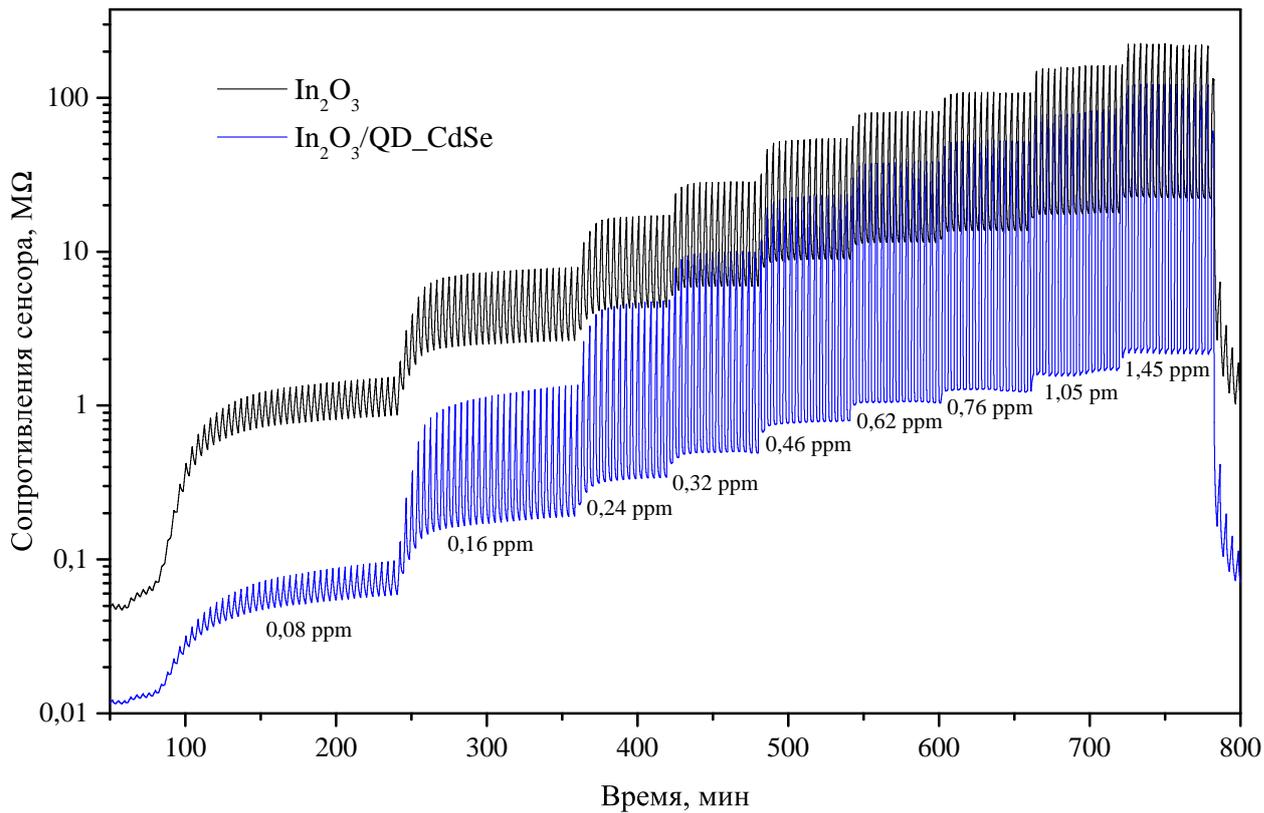


Рис. 4.45 Изменение сопротивления сенсоров In_2O_3 и $\text{In}_2\text{O}_3/\text{QD_CdSe}$ при периодической подсветке в присутствии различных концентраций NO_2

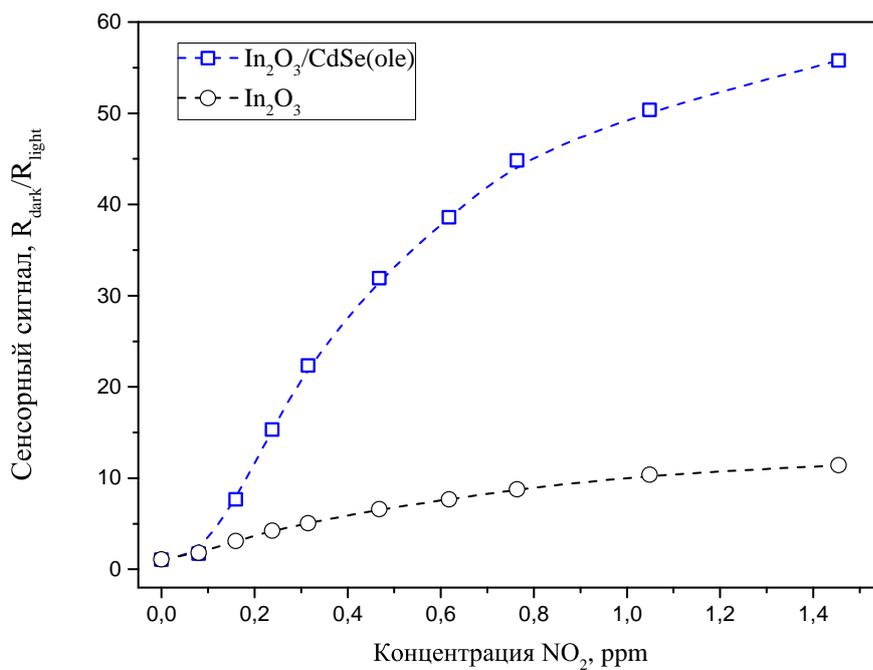


Рис. 4.46 Зависимость сенсорного сигнала $R_{\text{dark}}/R_{\text{light}}$ от концентрации NO_2 для образцов In_2O_3 и $\text{In}_2\text{O}_3/\text{QD_CdSe}$.

Влияние КТ CdSe на величину сенсорного сигнала к NO₂ нанокристаллических ZnO, SnO₂, In₂O₃ при периодической подсветке продемонстрировано на рисунке 4.47. Значения сенсорного сигнала рассчитаны из графиков на рисунках 4.42, 4.43, 4.44 несколько иным образом, чем в предыдущем случае. Сенсорный сигнал определяется как отношение сопротивления образца в присутствии NO₂, достигаемое за время отключения подсветки, к аналогичному значению $R_{dark,air}$ на воздухе.

Полученные данные показывают, что сенсорные свойства образцов к NO₂ под воздействием подсветки соотносятся с их фотоэлектрическими свойствами. Так, оксид цинка, не обладающий fotocувствительностью к свету в диапазоне 500–600 нм, также не обнаруживает сенсорной чувствительности к NO₂ при подсветке таким же источником света. Напротив, SnO₂ и In₂O₃, проявляющие в данных условиях фотопроводимость, также и обнаруживают и сенсорные свойства к NO₂. Наноконпозиты на основе всех трёх оксидов металлов с квантовыми точками CdSe проявляют как фотопроводимость, так и сенсорные свойства к NO₂.

Отдельный вопрос состоит в том, какова природа изменения проводимости индивидуальных оксидов металлов SnO₂ и In₂O₃ под воздействием видимого излучения, энергия квантов которого меньше, чем ширина запрещённой зоны этих оксидов. Можно предложить два возможных объяснения этого явления. Согласно первому, под воздействием излучения видимого диапазона может происходить прямая ионизация хемосорбированных молекул:



где X=O₂, NO₂. В результате электрон возвращается в зону проводимости оксида металла и образуется физически адсорбированная нейтральная молекула. С формальной точки зрения, для такого процесса необходимо, чтобы энергии квантов излучения было достаточно для возбуждения электронов с локального уровня хемосорбированной молекулы в континуум состояний зоны проводимости полупроводникового оксида. Согласно второй версии, fotocувствительность оксидов металлов обусловлена возбуждением электронов с примесных уровней, лежащих вблизи потолка валентной зоны оксида металла, которые являются следствием наличия дефектов в кристаллитах. При возбуждении электронов с таких уровней в зону проводимости оксида металла тепловое равновесие в электронной системе нарушается, вследствие чего, для восстановления данного равновесия должно происходить возбуждение электронов из валентной зоны на локальные примесные уровни. Результатом такого процесса будет образование дырок в валентной зоне оксида металла, которые могут вызывать фотодесорбцию O₂ и NO₂ (уравнение 4.19).

Против первого объяснения говорит тот факт, что для нанокристаллического ZnO фотопроводимость при освещении зелёным светодиодом практически не наблюдается. Действительно, если бы фотопроводимость, равно как и сенсорные свойства, под воздействием данного излучения были бы обусловлены прямой фотоионизацией хемосорбированных моле-

кул, роль адсорбента в этом процессе вряд ли была бы критичной, тем более что все три выбранных оксида характеризуются близким положением энергетических зон. Таким образом, нет очевидных причин полагать, что фотоионизация молекул, хемосорбированных на поверхности ZnO, должна происходить менее эффективно, чем молекул, хемосорбированных на поверхности SnO₂ и In₂O₃. Против второго объяснения выступают данные об отсутствии на спектрах оптического поглощения SnO₂ и In₂O₃ признаков примесного поглощения в диапазоне энергии квантов, соответствующих видимому свету «зелёного» диапазона (2.2–2.4 эВ). Учитывая значительный фотоэффект, который наблюдался для этих оксидов, можно было бы ожидать его определённой корреляции с оптическими свойствами данных образцов. Таким образом, из полученных данных нельзя однозначно сделать вывод о причине фоточувствительности индивидуальных оксидов к излучению видимого диапазона.

Введение КТ CdSe в нанокристаллические оксиды ZnO, SnO₂, In₂O₃ оказывает различное влияние на величину сенсорного сигнала по отношению к NO₂. Наименьшие значения сенсорного сигнала наблюдаются для образца ZnO/QD_CdSe(ole), при этом ZnO не проявляет сенсорной чувствительности к NO₂. Образцы SnO₂ и SnO₂/QD_CdSe(ole) характеризуются заметно большими значениями сенсорного сигнала, причём в данном случае чистый SnO₂ обладает даже более высокой чувствительностью к NO₂, чем наноккомпозит. Наконец, In₂O₃/QD_CdSe демонстрирует наибольшие значения сенсорного сигнала среди исследованных систем. Влияние КТ CdSe на сенсорную чувствительность In₂O₃ в данном случае оказывается положительным, т.е. для наноккомпозита получены большие значения сенсорного сигнала, чем для чистого In₂O₃. Обращает также на себя внимание, что концентрационная зависимость сенсорного сигнала обоих образцов близка к линейной в билогарифмических координатах, а диапазон изменения величины сенсорного сигнала охватывает примерно два порядка в интервале концентраций 0.2–1.6 ppm, что указывает на высокую чувствительность к NO₂.

В случае наноккомпозита ZnO/QD_CdSe(ole) введение квантовых точек приводит к снижению сопротивления образцов и возникновению воспроизводимого изменения сопротивления в темновых условиях и при подсветке в зависимости от концентрации NO₂ в воздухе. Десорбция NO₂ в этом случае может быть обусловлена взаимодействием с дырками, фотогенерированными в КТ CdSe.

Иммобилизация КТ CdSe на поверхности матрицы нанокристаллического SnO₂ вызывает уменьшение сенсорного сигнала, указывая на то, что взаимодействие хемосорбированного диоксида азот с фотогенерированными дырками становится неэффективным. Это может быть обусловлено деактивацией фотогенерированных дырок в результате их захвата гидроксильными группами (реакции 2.26 и 2.27), присутствующими на поверхности SnO₂ в высокой концентрации (см. рисунок 4.13, подраздел 4.1.3.1).

В случае наноккомпозитов на основе In₂O₃ введение квантовых точек приводит к существенному уменьшению сопротивления образцов, что указывает на перенос фотогенерированных электронов из КТ CdSe в полупроводниковую матрицу. Среди рассмотренных

наноконпозитов комбинация $\text{In}_2\text{O}_3/\text{QD_CdSe}$ имеет максимальную разницу в положении уровней $1S(e)$ CdSe и E_c In_2O_3 , определяющую вероятность переноса электронов. В результате увеличивается концентрация электронов, которые могут быть захвачены молекулой NO_2 при адсорбции на поверхности In_2O_3 . Это стимулирует протекание реакции (4.21) и приводит к увеличению сенсорного сигнала. При этом не происходит деактивации фотогенерированных дырок, поскольку концентрация гидроксильных групп на поверхности In_2O_3 невысока. Сочетание этих факторов обеспечивает высокий сенсорный сигнал наноконпозита $\text{In}_2\text{O}_3/\text{QD_CdSe}$ по отношению к NO_2 .

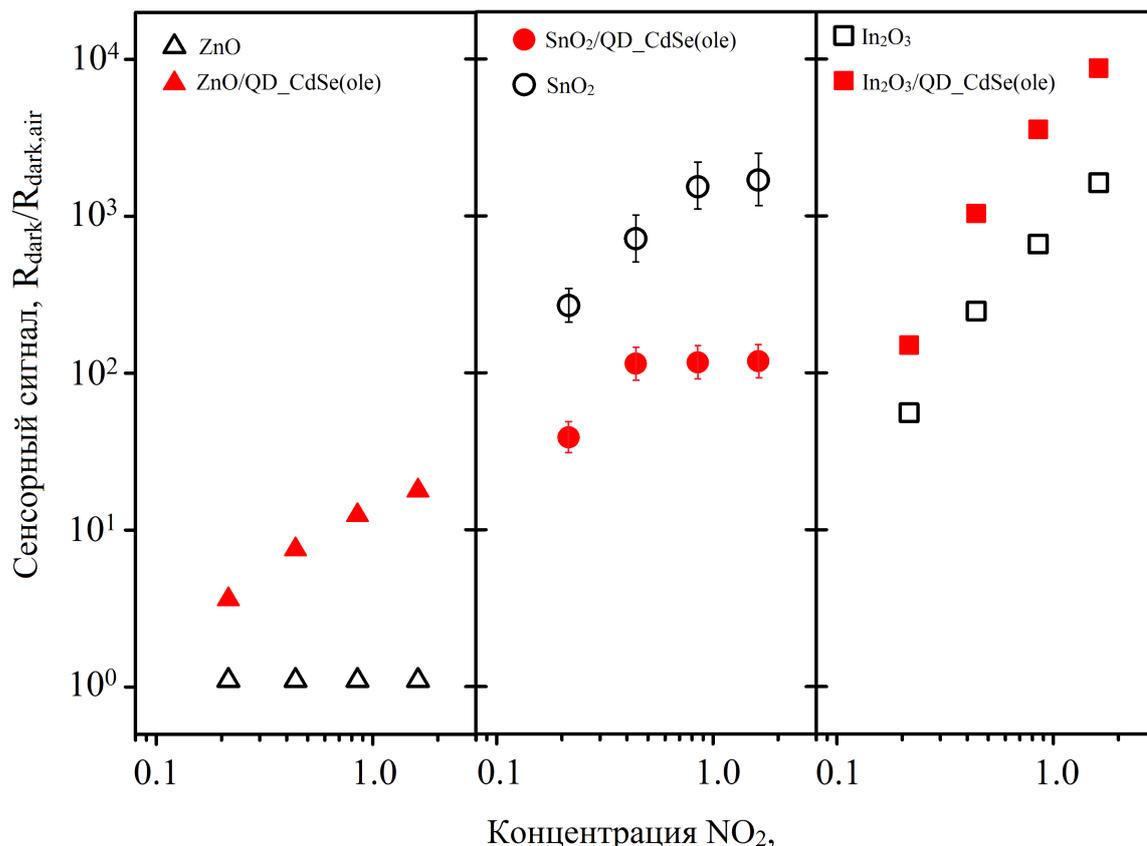


Рис. 4.47 Влияние КТ CdSe на величину сенсорного сигнала к NO_2 нанокристаллических ZnO , SnO_2 , In_2O_3 при периодической подсветке.

4.3.3. Взаимодействие сенсibilизированных оксидов металлов с CO

Для выявления сенсорной чувствительности наноконпозита $\text{ZnO}/\text{CdSe(ole)}$ к CO было проведён следующий эксперимент. Сенсор, находящийся в проточной сенсорной камере, подвергали облучению светом от светодиода ($\lambda_{\text{max}} = 530$ нм) до установления стационарного значения фотопроводимости. Затем к потоку воздуха, проходящему через газовую ячейку подмешивали поверочную газовую смесь, содержащую CO, в таком соотношении, что концентрация CO в итоговом потоке равнялась 50 ppm. Поступление угарного газа в ячейку

продолжалось в течение 80 мин, после чего ячейка снова продувалась чистым воздухом в течение 80 мин. Для репрезентативности данный цикл в непрерывном режиме повторяли 5 раз. Из рисунка 4.48 видно, что при подмешивании к воздуху поверочной газовой смеси фотопроводимость сенсора возрастает, а на воздухе снова возвращается к базовому значению. Величина изменения проводимости для всех 5 циклов очень близка.

При интерпретации описанных выше экспериментальных данных следует учитывать, что использованная поверочная газовая смесь представляет собой газовый раствор CO в азоте. При её разбавлении воздухом итоговая смесь характеризуется не только появлением в ней CO, но и понижением концентрации кислорода относительно его концентрации в чистом воздухе. В данном случае концентрация кислорода в полученной смеси составила 15,5% (по сравнению с 21% — в воздухе). Поэтому нельзя точно сказать, обусловлено ли наблюдаемое изменение проводимости сенсора присутствием CO или уменьшением концентрации кислорода. Для устранения этой неоднозначности, в принципе, возможны два подхода:

1. Введение в газовую смесь чистого кислорода до повышения его концентрации в смеси до уровня 21 об.%
2. Проведение контрольного эксперимента с исключением из итоговой газовой смеси угарного газа

В силу более простого осуществления, нами был выбран второй способ. Был проведён эксперимент, аналогичный описанному выше, с той разницей, что вместо поверочной газовой смеси CO в N₂ был взят чистый азот. Полученная зависимость проводимости от состава газовой фазы также представлена на рисунке 4.48. Видно, что характер изменения проводимости сенсоров схож. Величина сенсорного сигнала $\sigma_{gas}/\sigma_{air}$ в обоих экспериментах практически одинакова и составляет 1.14–1.17 для каждого из циклов. Из этого следует, что нанокompозит ZnO/QD_CdSe(ole) в данных условиях не проявляет сенсорной чувствительности к CO. Сенсор на основе индивидуального ZnO в условиях эксперимента не проявил чувствительности ни к облучению, ни к изменению состава атмосферы. Сопротивление его было за пределами измерения прибора (> 1 ГОм). При этом нанокompозит ZnO/QD_CdSe(ole) демонстрирует некоторое изменение проводимости в зависимости от концентрации кислорода даже в отсутствие подцветки (рисунок 4.34).

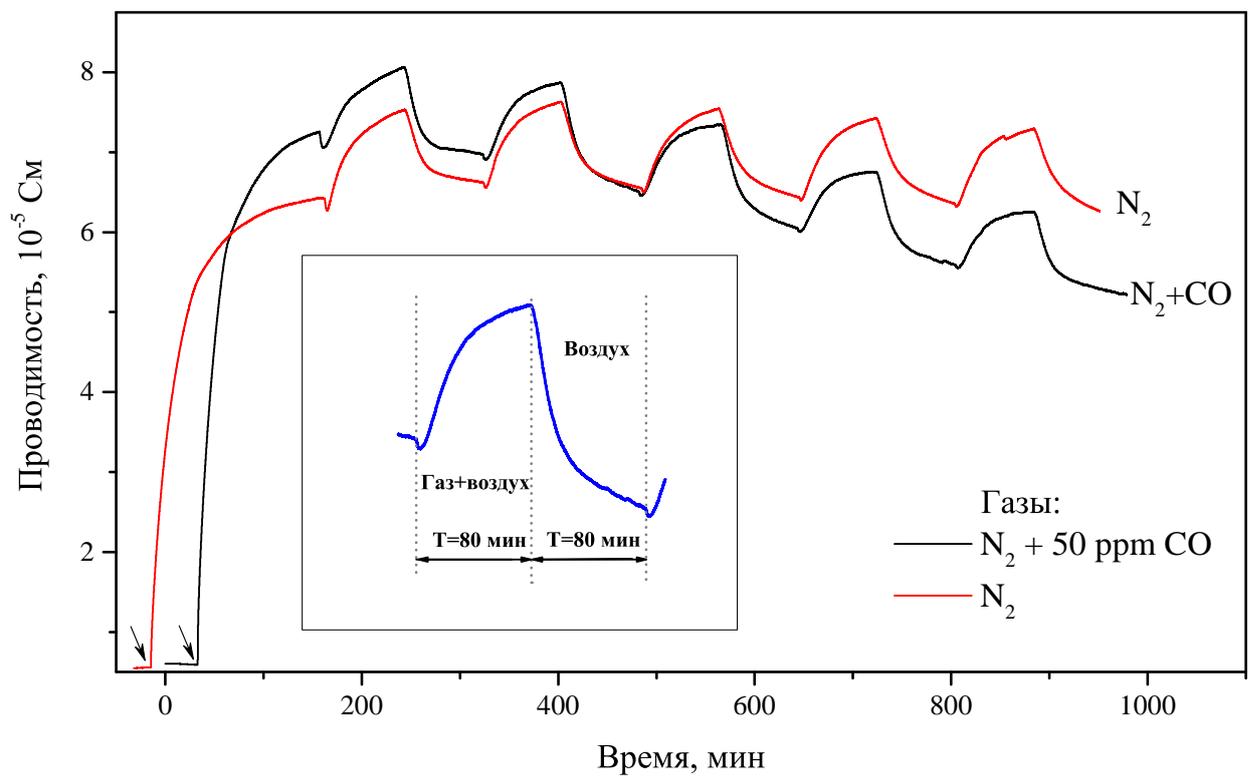


Рис. 4.48 Зависимость фотопроводимости сенсора ZnO/QD_CdSe от состава газовой фазы при подмешивании в воздушный поток поверочной газовой смеси CO+N₂ (черная линия) и чистого N₂ красная линия). Момент включения источника излучения показан черной стрелкой. На врезке показана схема и длительность одного цикла.

Заключение

В настоящей работе синтезированы нанокomпозиты, состоящие из нанокристаллических оксидов металлов, на поверхности которых иммобилизованы полупроводниковые квантовые точки CdSe, и исследована возможность их использования в качестве чувствительных материалов для газовых сенсоров резистивного типа, работающие в отсутствие в термического воздействия (при комнатной температуре) под воздействием светового облучения видимого диапазона.

Активация сенсорной чувствительности с помощью света является перспективным подходом, направленным, в первую очередь, на снижение энергопотребления и рабочей температуры сенсоров резистивного типа. Идея настоящей работы заключалась в том, чтобы разделить функциональные роли компонентов сенсорного материала: оксидная матрица должна отвечать за специфику взаимодействия с молекулами газа, а квантовые точки – за процесс поглощения света. Из полученных экспериментальных результатов следует, что такой подход в целом удалось реализовать. Главным результатом работы является обнаружение способности нанокomпозитов обратимо изменять свою электропроводность в присутствии NO_2 и под воздействием излучения видимого диапазона.

Для объяснения полученных экспериментальных данных предложена модель, которая базируется на представлениях об особенностях фотоиндуцированного транспорта носителей заряда между оксидами металлов и квантовыми точками. Развита модель позволила предположить механизм обратимого взаимодействия нанокomпозитов с газами-окислителями (NO_2 , O_2). Однако, рассмотренная модель не включает процессы, которые могли бы быть ответственны за сенсорную чувствительность к газам-восстановителям.

Комплексное сопоставление физико-химических параметров синтезированных нанокomпозитов и их сенсорных характеристик позволяет предложить общую концепцию к созданию подобных материалов, которая заключается в том, что оксидная матрица и сенсibilизатор должны быть совместимы друг с другом по совокупности физических и химических параметров. С одной стороны, большое значение имеет взаимное расположение энергетических уровней матрицы и квантовых точек и ширина запрещённой зоны в них, что определяет возможности переноса фотовозбуждённых носителей заряда и диапазон длин волн, в котором происходит поглощение излучения. С другой стороны, возможность создания нанокomпозитов находится в сильной зависимости от химических свойств поверхности оксидов металлов и квантовых точек. Для проявления сенсibilизирующих свойств необходимо,

чтобы концентрация сенсibilизатора на поверхности оксидной матрицы не была слишком малой, а химическая природа стабилизатора квантовых точек не затрудняла возможность переноса фотовозбуждённых носителей заряда.

На основе исследованных нанокомпозитов создан лабораторный прототип газового сенсора, который показывал стабильную работу и воспроизводимый сенсорный сигнал пропорциональный концентрации NO_2 на уровне ПДК_{рз}. Замена термического нагрева световым облучением позволила снизить электрическую мощность, потребляемую сенсором в процессе работы, до 1 мВт.

Выводы

1. Определены условия синтеза наноконпозитов на основе нанокристаллических ZnO, SnO₂, In₂O₃ с размером кристаллических зёрен оксидов от 3–4 до 15–20 нм и коллоидных КТ CdSe диаметром 2.8 нм.
2. Установлено, что концентрация квантовых точек в условиях адсорбции на поверхности нанокристаллических оксидов определяется типом стабилизатора квантовых точек и природой оксида металла. Поверхностная концентрация КТ CdSe в синтезированных наноконпозитах находится в диапазоне от $0.1 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$ до $8.5 \times 10^{16} \text{ м}^{-2}$.
3. Установлена корреляция спектральной зависимости фотопроводимости наноконпозитов ZnO/QD_CdSe и In₂O₃/QD_CdSe со спектрами их оптического поглощения, которая заключается в возникновении фототока при облучении наноконпозита светом в полосе поглощения КТ CdSe ($\lambda < 590 \text{ нм}$).
4. Предложена модель кинетики рекомбинации фотовозбуждённых носителей заряда в нанокристаллических оксидах ZnO, SnO₂, In₂O₃ и наноконпозитах с квантовыми точками CdSe при возбуждении фотопроводимости светом с $\lambda_{\text{max}} = 530 \text{ нм}$, согласно которой спад фотопроводимости может быть представлен суммой двух убывающих экспонент с характерными временами релаксации $\tau_1 = 6 \div 10 \text{ мин}$ и $\tau_2 = 33 \div 160 \text{ мин}$.
5. Установлено, что при комнатной температуре в условиях подсветки светодиодом с $\lambda_{\text{max}} = 530 \text{ нм}$ наноконпозиты демонстрируют сенсорный сигнал к газам-окислителям (O₂, NO₂). Величина сенсорного сигнала к NO₂ пропорциональна концентрации газа в диапазоне 0.1–5.0 ppm.
6. Предложена схема процессов, отвечающих за формирование сенсорного сигнала наноконпозитов к NO₂ в условиях подсветки, основанная на представлениях о транспорте фотовозбуждённых носителей заряда из квантовых точек в оксидную матрицу, результатом которого является фотодесорбция хемосорбированных молекул NO₂.
7. Создан лабораторный прототип сенсора, позволяющий детектировать NO₂ в воздухе в диапазоне 0.1–10 ПДКрз при потребляемой на подсветку мощности на более 1 мВт и при комнатной температуре.

Список литературы

1. «Light enhanced NO₂ gas sensing with tin oxide at room temperature: conductance and work function measurements» / K. Anothainart [и др.] // Sensors and Actuators B: Chemical. — 2003. — Т. 93, 1-3. — С. 580—584 ; — Proceedings of the Ninth International Meeting on Chemical Sensors.
2. *Comini E., Faglia G., Sberveglieri G.* «{UV} light activation of tin oxide thin films for NO₂ sensing at low temperatures» // Sensors and Actuators B: Chemical. — 2001. — Т. 78, 1-3. — С. 73—77 ; — Selected Papers from Eurosensors {XIV}. — (Цит. на с. 14).
3. *Korotcenkov G.* «Metal oxides for solid-state gas sensors: What determines our choice?» // Materials Science and Engineering: B. — 2007. — Т. 139, № 1. — С. 1—23. — (Цит. на с. 8, 16).
4. *Gurlo A., Barsan N., Weimar U.* *Gas sensors based on semiconducting metal oxides. Metal Oxides: Chemistry and Applications.* — 2006. — (Цит. на с. 8).
5. *Yamazoe N., Shimano K.* «Theory of power laws for semiconductor gas sensors» // Sensors and Actuators B: Chemical. — 2008. — Т. 128, № 2. — С. 566—573. — (Цит. на с. 9, 114, 115).
6. *Gurlo A.* *Insights into the Mechanism of Gas Sensor Operation* // Metal Oxide Nanomaterials for Chemical Sensors. — Springer New York, 2013. — С. 3—34. — (Цит. на с. 10).
7. *Wolkenstein T.* *The Electron Theory of Catalysis on Semiconductors* // Advances in Catalysis. Т. 12. — Academic Press, 1960. — С. 189—264. — (Цит. на с. 11).
8. *Киселев В., Козлов С., Зотеев А.* *Основы физики поверхности твёрдого тела.* — Изд-во Московского университета, Физический факультет МГУ, 1999. — (Цит. на с. 11).
9. *Morrison S. R.* «Selectivity in semiconductor gas sensors» // Sensors and actuators. — 1987. — Т. 12, № 4. — С. 425—440. — (Цит. на с. 12).
10. «Active Sites on Nanocrystalline Tin Dioxide Surface: Effect of Palladium and Ruthenium Oxides Clusters» / A. V. Marikutsa [и др.] // Journal of Physical Chemistry C. — United States, 2014. — Т. 118, № 37. — С. 21541—21549. — (Цит. на с. 12).

11. «A model for the response towards oxidizing gases of photoactivated sensors based on individual SnO₂ nanowires» / J. D. Prades [и др.] // Phys. Chem. Chem. Phys. — 2009. — Т. 11, вып. 46. — С. 10881—10889. — (Цит. на с. 12).
12. «Atomic and Molecular Electron Affinities: Photoelectron Experiments and Theoretical Computations» / J. C. Rienstra-Kiracofe [и др.] // Chemical Reviews. — 2002. — Т. 102, № 1. — С. 231—282 ; — PMID: 11782134. — (Цит. на с. 13).
13. «Equivalence between thermal and room temperature UV light-modulated responses of gas sensors based on individual SnO₂ nanowires» / J. Prades [и др.] // Sensors and Actuators B: Chemical. — 2009. — Т. 140, № 2. — С. 337—341. — (Цит. на с. 14, 30).
14. Fan S.-W., Srivastava A. K., Dravid V. P. «UV-activated room-temperature gas sensing mechanism of polycrystalline ZnO» // Applied Physics Letters. — 2009. — Т. 95, № 14. — С. 142106. — (Цит. на с. 14).
15. «UV-enhanced room temperature NO₂ sensor using ZnO nanorods modified with SnO₂ nanoparticles» / G. Lu [и др.] // Sensors and Actuators B: Chemical. — 2012. — Т. 162, № 1. — С. 82—88. — (Цит. на с. 14, 111).
16. «Visible-light activate mesoporous {WO₃} sensors with enhanced formaldehyde-sensing property at room temperature» / L. Deng [и др.] // Sensors and Actuators B: Chemical. — 2012. — Т. 163, № 1. — С. 260—266. — (Цит. на с. 14).
17. «Study on formaldehyde gas-sensing of In₂O₃-sensitized ZnO nanoflowers under visible light irradiation at room temperature» / L. Хан [и др.] // J. Mater. Chem. — 2012. — Т. 22, вып. 25. — С. 12915—12920. — (Цит. на с. 14).
18. «Increased sensitivity and selective capacity of gas sensors based on SnO_{2-x} films exposed to light-emitting diodes» / A. M. Gulyaev [и др.] // Measurement Techniques. — 2008. — Т. 51, № 6. — С. 694—698. — (Цит. на с. 14).
19. «Light-enhanced sensitivity of SnO_{2-x} gas sensors» / A. M. Gulyaev [и др.] // Semiconductors. — 2008. — Т. 42, № 6. — С. 726—730. — (Цит. на с. 14).
20. «Highly sensitive room temperature sensors based on the UV-LED activation of zinc oxide nanoparticles» / B. de Lacy Costello [и др.] // Sensors and Actuators B: Chemical. — 2008. — Т. 134, № 2. — С. 945—952. — (Цит. на с. 14).
21. Рывкин С. М. Фотоэлектрические явления в полупроводниках. — М., Физматгиз, 1963. — С. 496. — (Цит. на с. 14).
22. Моррисон С. Химическая физика поверхности твёрдого тела. — «Мир», 1980. — (Цит. на с. 14, 47, 97).
23. Medved D. «Photoconductivity and chemisorption kinetics in sintered zinc oxide semiconductor» // Journal of Physics and Chemistry of Solids. — 1961. — Т. 20, 3–4. — С. 255—267. — (Цит. на с. 15, 27, 97, 109).

24. Barsan N., Weimar U. «Conduction Model of Metal Oxide Gas Sensors» // Journal of Electroceramics. — 2001. — Т. 7, № 3. — С. 143–167. — (Цит. на с. 16).
25. Kurtin S., McGill T. C., Mead C. A. «Fundamental transition in the electronic nature of solids» // Phys. Rev. Lett. — 1969. — ИЮНЬ. — Т. 22, вып. 26. — С. 1433–1436. — (Цит. на с. 17).
26. Wriedt H. O — Zn (Oxygen — Zinc) // Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd ed. Т. 3. — Т.В. Massalski, ASM International, Materials Park, Ohio, 1990. — С. 2938–2940. — (Цит. на с. 18).
27. Hagemark K. I., Toren P. E. «Determination of Excess Zn in ZnO: The Phase Boundary Zn — Zn_{1+x}O» // Journal of The Electrochemical Society. — 1975. — Т. 122, № 7. — С. 992–994. — (Цит. на с. 18, 19).
28. Okamoto H. O — Sn (Oxygen — Tin) // Binary Alloy Phase Diagrams, Second Edition. — Т.В. Massalski, ASM International, Materials Park, Ohio 3, 1990. — (Цит. на с. 19).
29. «High temperature gravimetric study on nonstoichiometry and oxygen adsorption of SnO₂» / J. Mizusaki [и др.] // Journal of Solid State Chemistry. — 1990. — Т. 88, № 2. — С. 443–450. — (Цит. на с. 19).
30. Fitzner K., Chang Y. «The Solubility of Gases in Liquid Metals and Alloys» // Progress in Materials Science. — 1988. — Т. 32, 2-3. — С. 97–259. — (Цит. на с. 19).
31. Knacke O., Kubaschewski O., Hesselmann K. *Thermochemical Properties of Inorganic Substances I, 2nd ed.* — Springer, Berlin, 1991. — (Цит. на с. 19).
32. «Thermodynamic evaluation of the In–Sn–O system» / I. Isomäki [и др.] // Journal of Alloys and Compounds. — 2006. — Т. 422, 1-2. — С. 173–177. — (Цит. на с. 20).
33. «Nanocrystalline rhombohedral In₂O₃ synthesized by hydrothermal and postannealing pathways» / M. Sorescu [и др.] // Journal of Materials Science. — 2004. — Т. 39, № 2. — С. 675–677. — (Цит. на с. 20).
34. «A comprehensive review of ZnO materials and devices» / Ü. Özgür [и др.] // Journal of Applied Physics. — 2005. — Т. 98, № 4. — (Цит. на с. 20).
35. Janotti A., Van de Walle C. G. «Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor» // Reports on Progress in Physics. — 2009. — Дек. — Т. 72, № 12. — (Цит. на с. 21).
36. Djurišić A. B., Leung Y. H. «Optical Properties of ZnO Nanostructures» // Small. — 2006. — Т. 2, 8-9. — С. 944–961. — (Цит. на с. 21).
37. Erhart P., Albe K., Klein A. «First-principles study of intrinsic point defects in ZnO: Role of band structure, volume relaxation, and finite-size effects» // Phys. Rev. B. — 2006. — Май. — Т. 73, вып. 20. — С. 205203. — (Цит. на с. 21, 24).

38. *Djurišić A., Ng A., Chen X.* «ZnO nanostructures for optoelectronics: Material properties and device applications» // Progress in Quantum Electronics. — 2010. — Т. 34, № 4. — С. 191–259. — (Цит. на с. 21).
39. *Jarzebski Z. M., Marton J. P.* «Physical Properties of SnO₂ Materials: I. Preparation and Defect Structure» // Journal of The Electrochemical Society. — 1976. — Т. 123, № 7. — С. 199С–205С. — (Цит. на с. 21).
40. «Structural Studies of Rutile-Type Metal Dioxides» / A. A. Bolzan [и др.] // Acta Crystallographica Section B. — 1997. — Июнь. — Т. 53, № 3. — С. 373–380. — (Цит. на с. 21).
41. *Maier J., Göpel W.* «Investigations of the bulk defect chemistry of polycrystalline Tin(IV) oxide» // Journal of Solid State Chemistry. — 1988. — Т. 72, № 2. — С. 293–302. — (Цит. на с. 22).
42. «Phase stability, electronic structure, and optical properties of indium oxide polytypes» / S. Z. Karazhanov [и др.] // Phys. Rev. B. — 2007. — Август. — Т. 76, вып. 7. — С. 075129. — (Цит. на с. 22, 23).
43. *Bierwagen O.* «Indium oxide — a transparent, wide-band gap semiconductor for (opto)electronic applications» // Semiconductor Science and Technology. — 2015. — Т. 30, № 2. — (Цит. на с. 22, 24).
44. *Wit J. D.* «Structural aspects and defect chemistry in In₂O₃» // Journal of Solid State Chemistry. — 1977. — Т. 20, № 2. — С. 143–148. — (Цит. на с. 22).
45. *Özgür Ü., Morkoç H.* Chapter 5 - Optical Properties of ZnO and Related Alloys // Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures. — Oxford : Elsevier Science Ltd, 2006. — С. 175–239. — (Цит. на с. 23).
46. *Heiland G., Mollwo E., Stöckmann F.* Electronic Processes in Zinc Oxide // Т. 8. — Academic Press, 1959. — С. 191–323. — (Цит. на с. 23, 26).
47. «Growth, characterization, and properties of bulk SnO₂ single crystals» / Z. Galazka [и др.] // physica status solidi (a). — 2014. — Т. 211, № 1. — С. 66–73. — (Цит. на с. 23, 26).
48. «Determination of optical properties of SnO₂ films» / F. Demichelis [и др.] // Il Nuovo Cimento D. — 1984. — Т. 4, № 1. — С. 68–78. — (Цит. на с. 23).
49. *Wang Y., Ramos I., Santiago-Avilés J. J.* «Optical bandgap and photoconductance of electrospun tin oxide nanofibers» // Journal of Applied Physics. — 2007. — Т. 102, № 9. — (Цит. на с. 23, 29).
50. *Floriano E. A.* [и др.] «Evaluation of bulk and surfaces absorption edge energy of sol-gel-dip-coating SnO₂ thin films» // Materials Research. — 2010. — Дек. — Т. 13. — С. 437–443. — (Цит. на с. 23, 29).

51. *Weiher R. L., Ley R. P.* «Optical Properties of Indium Oxide» // Journal of Applied Physics. — 1966. — Т. 37, № 1. — С. 299—302. — (Цит. на с. 24).
52. *Klein A.* «Electronic properties of In_2O_3 surfaces» // Applied Physics Letters. — 2000. — Т. 77, № 13. — С. 2009—2011. — (Цит. на с. 24).
53. «Influence of shallow core-level hybridization on the electronic structure of post-transition-metal oxides studied using soft X-ray emission and absorption» / С. McGuinness [и др.] // Phys. Rev. B. — 2003. — Окт. — Т. 68, вып. 16. — С. 165104. — (Цит. на с. 24).
54. «Nature of the Band Gap of In_2O_3 Revealed by First-Principles Calculations and X-Ray Spectroscopy» / A. Walsh [и др.] // Phys. Rev. Lett. — 2008. — Апр. — Т. 100, вып. 16. — С. 167402. — (Цит. на с. 24).
55. «Optical, structural, and electrical properties of indium oxide thin films prepared by the sol-gel method» / R. Bel Hadj Tahar [и др.] // Journal of Applied Physics. — 1997. — Т. 82, № 2. — С. 865—870. — (Цит. на с. 24).
56. *Форм Е., Форм П., Кашкаров П.* «Особенности оптических и фотоэлектрических свойств нанокристаллического оксида индия» // Физика и техника полупроводников. — 2015. — Т. 49, вып. 9. — С. 1184—1188. — (Цит. на с. 24, 30, 31).
57. «Band structure of ZnO from resonant x-ray emission spectroscopy» / A. R. H. Preston [и др.] // Phys. Rev. B. — 2008. — Окт. — Т. 78, вып. 15. — С. 155114. — (Цит. на с. 24).
58. *Vogel D., Krüger P., Pollmann J.* «Ab initio electronic-structure calculations for II-VI semiconductors using self-interaction-corrected pseudopotentials» // Phys. Rev. B. — 1995. — Нояб. — Т. 52, вып. 20. — R14316—R14319. — (Цит. на с. 24, 25).
59. *Ginley D., Hosono H., Paine D. C.* *Handbook of transparent conductors.* — Springer Science & Business Media, 2010. — (Цит. на с. 25, 26).
60. *Robertson J.* «Electronic structure of SnO_2 , GeO_2 , PbO_2 , TeO_2 and MgF_2 » // Journal of Physics C: Solid State Physics. — 1979. — Т. 12, № 22. — С. 4767. — (Цит. на с. 25).
61. *Weiher R. L.* «Electrical Properties of Single Crystals of Indium Oxide» // Journal of Applied Physics. — 1962. — Т. 33, № 9. — С. 2834—2839. — (Цит. на с. 26).
62. *Collins R. J., Thomas D. G.* «Photoconduction and Surface Effects with Zinc Oxide Crystals» // Phys. Rev. — 1958. — Окт. — Т. 112, вып. 2. — С. 388—395. — (Цит. на с. 27, 28).
63. *Gurwitz R., Cohen R., Shalish I.* «Interaction of light with the ZnO surface: Photon induced oxygen “breathing,” oxygen vacancies, persistent photoconductivity, and persistent photovoltage» // Journal of Applied Physics. — 2014. — Т. 115, № 3. — (Цит. на с. 27, 28).
64. *Zhang D.* «Adsorption and photodesorption of oxygen on the surface and crystallite interfaces of sputtered ZnO films» // Materials Chemistry and Physics. — 1996. — Т. 45, № 3. — С. 248—252. — (Цит. на с. 28).

65. «Nanocrystalline ZnO Photoconductivity Measurements» / С. Bojorge [и др.] // Procedia Materials Science. — 2012. — Т. 1. — С. 614–619 ; — 11th International Congress on Metallurgy & Materials SAM/CONAMET 2011. — (Цит. на с. 28).
66. *Cunningham R. D., Marton J. P., Schlesinger M.* «Photoconductivity in SnO₂ Crystals» // Journal of Applied Physics. — 1969. — Т. 40, № 11. — С. 4664–4665. — (Цит. на с. 28, 29).
67. «Ultraviolet excitation of photoconductivity in thin films of sol-gel SnO₂» / V. Geraldo [и др.] // Journal of the European Ceramic Society. — 2005. — Т. 25, № 12. — С. 2825–2828 ; — Electroceramics {IX Electroceramics} {IX}. — (Цит. на с. 29).
68. «Robust room temperature persistent photoconductivity in polycrystalline indium oxide films» / A. Dixit [и др.] // Applied Physics Letters. — 2009. — Т. 94, № 25. — (Цит. на с. 31).
69. «Photoconductivity in In₂O₃ nanoscale thin films: Interrelation with chemisorbed-type conductometric response towards oxygen» / V. Brinzari [и др.] // Sensors and Actuators B: Chemical. — 2010. — Т. 148, № 2. — С. 427–438. — (Цит. на с. 32).
70. *Vogel H.* «Über die Lichtempfindlichkeit des Bromsilbers für die sogenannten chemisch unwirksamen Farben» // Annalen der Physik. — 1874. — Т. 226, № 11. — С. 453–459. — (Цит. на с. 33).
71. *Grätzel M.* «Photoelectrochemical cells» // Nature. — 2001. — Т. 414. — С. 338–344. — (Цит. на с. 33).
72. *Kamat P. V.* «Quantum Dot Solar Cells. Semiconductor Nanocrystals as Light Harvesters†» // The Journal of Physical Chemistry C. — 2008. — Т. 112, № 48. — С. 18737–18753. — (Цит. на с. 33).
73. «Plasmonic photocatalysis» / X. Zhang [и др.] // Reports on Progress in Physics. — 2013. — Т. 76, № 4. — С. 046401. — (Цит. на с. 33).
74. *Chatterjee D., Dasgupta S.* «Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants» // Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews. — 2005. — Т. 6, 2-3. — С. 186–205. — (Цит. на с. 33).
75. «Dye-Sensitized MoS₂ Photodetector with Enhanced Spectral Photoresponse» / S. H. Yu [и др.] // ACS Nano. — 2014. — Т. 8, № 8. — С. 8285–8291. — (Цит. на с. 33).
76. *Ko Y. H., Kim S., Yu J. S.* «Drop-cast and dye-sensitized ZnO nanorod-based visible-light photodetectors» // PHYSICA STATUS SOLIDI-RAPID RESEARCH LETTERS. — 2013. — Сент. — Т. 7, № 9. — С. 659–663. — (Цит. на с. 33).
77. *Akimov A. V., Neukirch A. J., Prezhdо O. V.* «Theoretical Insights into Photoinduced Charge Transfer and Catalysis at Oxide Interfaces» // Chemical Reviews. — 2013. — Т. 113, № 6. — С. 4496–4565 ; — PMID: 23627277. — (Цит. на с. 33, 34, 44).

78. *Linic Suljo and Christopher P., Ingram D. B.* «Plasmonic-metal nanostructures for efficient conversion of solar to chemical energy» // *Nature Materials*. — 2011. — Т. 10. — С. 911—921. — (Цит. на с. 34).
79. «Band Gap Engineering of Oxide Photoelectrodes: Characterization of $\text{ZnO}_{1-x}\text{Se}_x$ » / М. А. Mayer [и др.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2012. — Т. 116, № 29. — С. 15281—15289. — (Цит. на с. 34).
80. «A high performance cobalt-doped ZnO visible light photocatalyst and its photogenerated charge transfer properties» / Y. Lu [и др.] // *Nano Research*. — 2011. — Т. 4, № 11. — С. 1144—1152. — (Цит. на с. 34).
81. *Gueymard C. A.* «The sun's total and spectral irradiance for solar energy applications and solar radiation models» // *Solar Energy*. — 2004. — Т. 76, № 4. — С. 423—453. — (Цит. на с. 35).
82. «Synergistic Effect of CdSe Quantum Dot Sensitization and Nitrogen Doping of TiO_2 Nanostructures for Photoelectrochemical Solar Hydrogen Generation» / J. Hensel [и др.] // *Nano Letters*. — 2010. — Т. 10, № 2. — С. 478—483 ; — PMID: 20102190. — (Цит. на с. 34).
83. *Klimov V. I.* «Spectral and Dynamical Properties of Multiexcitons in Semiconductor Nanocrystals» // *Annual Review of Physical Chemistry*. — 2007. — Т. 58, № 1. — С. 635—673 ; — PMID: 17163837. — (Цит. на с. 35, 71).
84. «Experimental determination of the extinction coefficient of CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals» / W. W. Yu [и др.] // *Chemistry of Materials*. — 2003. — Т. 15, № 14. — С. 2854—2860. — (Цит. на с. 36).
85. *Nicolau Y.* «Solution deposition of thin solid compound films by a successive ionic-layer adsorption and reaction process» // *Applications of Surface Science*. — 1985. — Т. 22. — С. 1061—1074. — (Цит. на с. 37).
86. «Nanostructured Photovoltaic Cell of the Type Titanium Dioxide, Cadmium Sulfide Thin Coating, and Copper Thiocyanate Showing High Quantum Efficiency» / G. Larramona [и др.] // *Chemistry of Materials*. — 2006. — Т. 18, № 6. — С. 1688—1696. — (Цит. на с. 37).
87. «Sensitization of Titanium Dioxide Photoanodes with Cadmium Selenide Quantum Dots Prepared by SILAR: Photoelectrochemical and Carrier Dynamics Studies» / N. Guijarro [и др.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2010. — Т. 114, № 50. — С. 21928—21937. — (Цит. на с. 37).
88. «Chemical bath deposition of CdS quantum dots on vertically aligned ZnO nanorods for quantum dots-sensitized solar cells» / W. Lee [и др.] // *Electrochemistry Communications*. — 2009. — Т. 11, № 1. — С. 103—106. — (Цит. на с. 37).
89. «Inorganic Surface Ligands for Colloidal Nanomaterials» / A. Nag [и др.] // *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. — 2015. — Т. 229, 1-2. — С. 8—107. — (Цит. на с. 38).

90. «Tracking the Adsorption and Electron Injection Rates of CdSe Quantum Dots on TiO₂: Linked versus Direct Attachment» / D. R. Pernik [и др.] // The Journal of Physical Chemistry C. — 2011. — Т. 115, № 27. — С. 13511–13519. — (Цит. на с. 38, 39).
91. «Ultrafast Charge Transfer from CdSe Quantum Dots to p-Type NiO: Hole Injection vs Hole Trapping» / K. Zheng [и др.] // The Journal of Physical Chemistry C. — 2014. — Т. 118, № 32. — С. 18462–18471. — (Цит. на с. 39, 108).
92. Marcus R. «Chemical and Electrochemical Electron-Transfer Theory» // Annual Review of Physical Chemistry. — 1964. — Т. 15, № 1. — С. 155–196. — (Цит. на с. 40).
93. Sakata T., Hashimoto K., Hiramoto M. «New aspects of electron transfer on semiconductor surface: dye-sensitization system» // The Journal of Physical Chemistry. — 1990. — Т. 94, № 7. — С. 3040–3045. — (Цит. на с. 43, 44).
94. Tvrđy K. *ELECTRON TRANSFER REACTIONS IN QUANTUM DOT SENSITIZED SOLAR CELLS*: дис. ... канд. / Tvrđy Kevin. — Notre Dame, Indiana, 2011. — (Цит. на с. 44).
95. Tvrđy K., Frantsuzov P. A., Kamat P. V. «Photoinduced electron transfer from semiconductor quantum dots to metal oxide nanoparticles» // Proceedings of the National Academy of Sciences. — 2011. — Т. 108, № 1. — С. 29–34. — (Цит. на с. 45, 46, 108).
96. «Tuning Electron Transfer Rates through Molecular Bridges in Quantum Dot Sensitized Oxides» / H. Wang [и др.] // Nano Letters. — 2013. — Т. 13, № 11. — С. 5311–5315 ; — PMID: 24093529. — (Цит. на с. 45).
97. Förster T. «Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz» // Annalen der Physik. — 1948. — Т. 437, 1-2. — С. 55–75. — (Цит. на с. 46).
98. «Electronic Energy Transfer in CdSe Quantum Dot Solids» / С. R. Kagan [и др.] // Phys. Rev. Lett. — 1996. — Февр. — Т. 76, вып. 9. — С. 1517–1520. — (Цит. на с. 47).
99. Szentpály L. v., Möbius D., Kuhn H. «Proof of Energy Transfer and Absence of Electron Injection in Spectral Sensitization of Evaporated AgBr by Oxacarbocyanine» // The Journal of Chemical Physics. — 1970. — Т. 52, № 9. — С. 4618–4626. — (Цит. на с. 47).
100. «Oxygen-Controlled Photoconductivity in ZnO Nanowires Functionalized with Colloidal CdSe Quantum Dots» / D. Hou [и др.] // J. Phys. Chem. C. — 2012. — Т. 116, № 36. — С. 19604–19610. — (Цит. на с. 47–50, 96, 105).
101. «Photoconductivity of composite structures based on porous SnO₂ sensitized with CdSe nanocrystals» / K. Drozdov [и др.] // Semiconductors. — 2013. — Т. 47, № 3. — С. 383–386. — (Цит. на с. 47, 50, 51, 98, 103).
102. «Photoconductivity of nanocrystalline SnO₂ sensitized with colloidal CdSe quantum dots» / R. B. Vasiliev [и др.] // J. Mater. Chem. C. — 2013. — Т. 1, вып. 5. — С. 1005–1010. — (Цит. на с. 47, 50, 51, 98, 103).

103. «Photoconductivity of structures based on the SnO₂ porous matrix coupled with core-shell CdSe/CdS quantum dots» / К. А. Drozdov [и др.] // Applied Physics Letters. — 2013. — Т. 103, № 13. — (Цит. на с. 47, 51, 98, 103).
104. «Re-examination of the Size-Dependent Absorption Properties of CdSe Quantum Dots» / J. Jasieniak [и др.] // The Journal of Physical Chemistry C. — 2009. — Т. 113, № 45. — С. 19468—19474. — (Цит. на с. 59, 71, 74).
105. *Klimov V. I.* «Optical Nonlinearities and Ultrafast Carrier Dynamics in Semiconductor Nanocrystals» // The Journal of Physical Chemistry B. — 2000. — Т. 104, № 26. — С. 6112—6123. — (Цит. на с. 60, 113).
106. «A Versatile Strategy for Quantum Dot Ligand Exchange» / F. Dubois [и др.] // Journal of the American Chemical Society. — 2007. — Т. 129, № 3. — С. 482—483 ; — PMID: 17226998. — (Цит. на с. 71).
107. *Reinhart C. C., Johansson E.* «Colloidally Prepared 3-Mercaptopropionic Acid Capped Lead Sulfide Quantum Dots» // Chemistry of Materials. — 2015. — Т. 27, № 21. — С. 7313—7320. — (Цит. на с. 71).
108. «Employing Photoassisted Ligand Exchange Technique in Layered Quantum Dot LEDs» / W. Hu [и др.] // Journal of Nanomaterials. — 2012. — Т. 2012. — С. 719169. — (Цит. на с. 71).
109. «Formation of PbSe/CdSe Core/Shell Nanocrystals for Stable Near-Infrared High Photoluminescence Emission» / Y. Zhang [и др.] // Nanoscale Res Lett. — 2010. — Т. 5, № 8. — С. 1279—1283. — (Цит. на с. 71).
110. *Taylor J., Kippeny T., Rosenthal S. J.* «Surface stoichiometry of CdSe nanocrystals determined by Rutherford backscattering spectroscopy» // Journal of Cluster Science. — 2001. — Т. 12, № 4. — С. 571—582. — (Цит. на с. 74).
111. *Jasieniak J., Mulvaney P.* «From Cd-rich to Se-rich—the manipulation of CdSe nanocrystal surface stoichiometry» // Journal of the American Chemical Society. — 2007. — Т. 129, № 10. — С. 2841—2848. — (Цит. на с. 74).
112. *Kosmulski M.* «The pH dependent surface charging and points of zero charge. VI. Update» // Journal of Colloid and Interface Science. — 2014. — Т. 426. — С. 209—212. — (Цит. на с. 77).
113. «Use of Metal Oxide Nanoparticle Band Gap To Develop a Predictive Paradigm for Oxidative Stress and Acute Pulmonary Inflammation» / H. Zhang [и др.] // ACS Nano. — 2012. — Т. 6, № 5. — С. 4349—4368 ; — PMID: 22502734. — (Цит. на с. 77).
114. «Crystallite size effect on the conductivity of the ultradisperse ceramics of SnO₂ and In₂O₃» / R. B. Vasiliev [и др.] // Mendeleev Communications. — 2004. — Т. 14, № 4. — С. 167—169. — (Цит. на с. 78).

115. «UV-Enhanced NO₂ Gas Sensing Properties of SnO₂-Core/ZnO-Shell Nanowires at Room Temperature» / S. Park [и др.] // ACS Applied Materials & Interfaces. — 2013. — Т. 5, № 10. — С. 4285—4292 ; — PMID: 23627276. — (Цит. на с. 111).
116. «Assessing capability of semiconductors to split water using ionization potentials and electron affinities only» / V. Stevanovic [и др.] // Phys. Chem. Chem. Phys. — 2014. — Т. 16, вып. 8. — С. 3706—3714. — (Цит. на с. 113).
117. *Kiselev V. F., Krylov O. V. Adsorption and catalysis on transition metals and their oxides.* Т. 9. — Springer Science & Business Media, 2012. — (Цит. на с. 113).
118. «Room temperature responses of visible-light illuminated WO₃ sensors to NO₂ in sub-ppm range» / C. Zhang [и др.] // Sensors and Actuators B: Chemical. — 2013. — Т. 181. — С. 395—401. — (Цит. на с. 114).
119. *Geng X., Zhang C., Debligny M.* «Cadmium sulfide activated zinc oxide coatings deposited by liquid plasma spray for room temperature nitrogen dioxide detection under visible light illumination» // Ceramics International. — 2016. — Т. 42, № 4. — С. 4845—4852. — (Цит. на с. 114).
120. «Integration of In₂O₃ nanoparticle based ozone sensors with GaInN-GaN light emitting diodes» / C. Y. Wang [и др.] // Applied Physics Letters. — 2007. — Т. 91, № 10. — С. 103509. — (Цит. на с. 117).
121. «Near-UV LEDs for integrated InO-based ozone sensors» / C. Y. Wang [и др.] // physica status solidi (c). — 2010. — Т. 7, 7-8. — С. 2177—2179. — (Цит. на с. 117).