

# Механизмы фотоотклика монослойной структуры на основе графена с квантовыми точками

Аммар Ж.К.Аль-Алвани, А.С.Чумаков, М.В.Пожаров, Е.Г.Глуховской

*Гибридные структуры на основе графеновых листов с квантовыми точками были приготовлены методом Ленгмюра–Блоджетт. Морфология полученных структур исследована с помощью атомно-силовой микроскопии и сканирующей электронной микроскопии. Приготовлены и исследованы образцы двух типов на основе графена, покрытого сверху слоями квантовых точек с различной внутренней структурой: CdSe/CdS/ZnS и CdSe/ZnS. Фотопроводящие свойства исследованы методом вольт-амперных характеристик в темноте, а также при освещении белым светом или ультрафиолетовым излучением с длиной волны возбуждения 365 нм. Проведена оценка времен нарастания и спада фототока при УФ облучении в структурах на основе графена с квантовыми точками.*

**Ключевые слова:** фотоотклик, монослой графена с квантовыми точками.

## 1. Введение

Гибридные структуры на основе графена с квантовыми точками (КТ) являются весьма перспективными материалами для применения в оптоэлектронике в связи с высокой подвижностью носителей заряда в графене [1]. Графен – чрезвычайно интересный материал вследствие его высокой проводимости, прозрачности, химической и термической стабильности [2], однако графеновые листы имеют низкий уровень фотоотклика. Многие исследования направлены на преодоление этого препятствия с помощью термоэлектрических эффектов [3] и возбуждения графеновых плазмонов [4]. Нанокompозитные графены и полупроводниковые КТ могут усиливать фотоотклик графена. Активный слой из КТ хорошо улавливает падающие фотоны, что приводит к образованию фотоиндуцированных носителей в КТ и их дальнейшей миграции в графен. Физические и оптические свойства КТ могут быть изменены при воздействии различных внешних факторов, а также путем изменения их размера, формы и состава [5].

Фотогенерация электронно-дырочных пар зависит от интенсивности падающего излучения и коэффициента поглощения. Графен имеет нулевую ширину запрещенной зоны, и графеновый монослой поглощает 2.3% падающего света [6]. Низкая фоточувствительность (примерно до  $10^{-3}$  А/Вт) полуметаллического графена [7] может быть увеличена путем покрытия графеновых листов монослойными или многослойными пленками из полупроводниковых

КТ, что позволит увеличить поглощение света структурой [8].

В работе [9] сообщается о создании слоистой структуры, состоящей из графеновых листов и полупроводниковых КТ для повышения эффективности солнечных элементов и устройств фотовольтаики. При поглощении фотонов в полупроводниковых материалах образуются электронно-дырочные пары, которые далее разделяются на границе гетероперехода между КТ и графеновыми листами [10]. Одной из основных задач разработки высокоэффективных солнечных элементов на основе КТ является разделение фотогенерированных электронно-дырочных пар [11].

В настоящей работе монослой КТ и графена изучались на границе раздела воздух–вода. Были исследованы КТ двух типов: CdSe/ZnS и CdSe/CdS/ZnS. Монослой переносились на кремниевые подложки методом Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ). Показана возможность использования полученных структур для различных применений, в том числе для фотоприемников и солнечных элементов. Механизмы фотоотклика в образцах изучались с помощью вольт-амперных характеристик (ВАХ), записанных при различных условиях.

## 2. Материал и методы

Растворы КТ CdSe/CdS/ZnS и CdSe/ZnS с концентрациями  $5 \times 10^{-6}$  и  $1 \times 10^{-5}$  моль/л соответственно были получены аналогичным описанному в [12] способом. Листы графена приобретены у компании Time-Nano (Китай), их толщина варьировалась от 1 до 3 нм, а размер – от 2 до 10 мкм. Для приготовления рабочего раствора  $3.5 \times 10^{-4}$  г порошка графена добавляли в 10 мл хлороформа и обрабатывали ультразвуком в течение 20 мин. Из полученного раствора на границе раздела воздух–вода формировались монослои, удельное сопротивление воды составляло 18.2 МОм·см при температуре 24 °С и pH 7.0. Раствор графена объемом 600 мкл впрыскивался на поверхность водной субфазы, и после восьмиминутной паузы (время, необходимое для испарения хлороформа) площадь монослоя графена сжималась барьерами. Эксперименты были

**Аммар Ж.К.Аль-Алвани.** Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г.Чернышевского, Россия, 410012 Саратов, Астраханская ул., 83; Babylon University, Babylon, Iraq; e-mail: ammarhamlet2013@yahoo.com

**А.С.Чумаков, Е.Г.Глуховской.** Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г.Чернышевского, Россия, 410012 Саратов, Астраханская ул., 83; e-mail: glukhovskoy@gmail.com

**М.В.Пожаров.** Институт химии Саратовского национального исследовательского государственного университета им. Н.Г.Чернышевского, Россия, 410012 Саратов, Астраханская ул., 83

Поступила в редакцию 16 ноября 2016 г., после доработки – 18 августа 2017 г.

проведены для растворов КТ CdSe/CdS/ZnS и CdSe/ZnS объемом 50 мкл каждый. Нанесение графенового монослоя и монослоя КТ на кремниевую подложку проводили методом ЛБ (методом вертикального лифта) на установке KSV Nima LB Trough Medium KN 2002. Тонкие пленки КТ и графеновых монослоев были исследованы методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на микроскопе Nanoeducator-II (НТ-МДТ, Россия, Москва) и методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе Tescan MIRA2 LMU (Чехия). Их оптико-электронные свойства изучались с помощью зондовой станции PM5 Cascade Microtech и анализатора полупроводниковых приборов Agilent B1500A при комнатной температуре и различных условиях освещения: в темноте, при освещении источником белого света (MLC-150C, Motic, Xiamen, Китай) и УФ лампой (длина волны возбуждения составляла 365 нм, мощность – 0.5 мВт/см<sup>2</sup>). Временные зависимости фотоотклика исследовались путем записи зависимости тока через гибридные структуры от времени при многократном включении и выключении УФ лампы и постоянном напряжении на контактах структуры 5 В.

### 3. Результаты и их обсуждение

Гибридные структуры, состоящие из монослоев графена и КТ, сформированных изначально на границе раздела вода–воздух и перенесенных затем на кремниевую подложку методом ЛБ, схематически показаны на рис.1.

На рис.2,*а* представлены СЭМ-изображения графеновых листов, нанесенных на кремниевую подложку, на рис.2,*б* и *в* показаны АСМ-изображения морфологии участков поверхности пленок с КТ CdSe/CdS/ZnS и CdSe/



Рис.1. Гибридная структура на основе графена с КТ.

ZnS соответственно. Из АСМ-изображений видно, что поверхность пленки с КТ CdSe/ZnS имеет типичную шероховатость порядка десятых долей микрометра, шероховатость пленки с КТ CdSe/CdS/ZnS значительно меньше, ее поверхность более плоская и КТ распределены более равномерно. В рамановском спектре графеновых листов легко различаются два пика на частотах 0.1330 и 0.1586 мкм<sup>-1</sup> (рис.2,*з*). ВАХ для гибридных структур, состоящих из графена и КТ и осажденных на кремниевую подложку, которые получены в темноте, а также при освещении белым светом и УФ источником, представлены на рис.3,*а* и *б*. Приложенное напряжение составляло 0.5 В. На рис.3,*б* приведены ВАХ гибридной пленки графена с КТ CdSe/CdS/ZnS толщиной 20–25 нм. Видно, что зависимости тока от напряжения при различных условиях проведения измерений асимметричны и нелинейны, наблюдается также рост тока с увеличением напряжения смещения.

Вольт-амперные характеристики графена и КТ CdSe/ZnS на рис.3,*а* выглядят как асимметричные кривые, поскольку область обеднения на границе между графеновыми листами и КТ не может быть полностью заполнена [13]. Ток в темноте составляет  $6.4 \times 10^{-10}$  А при приложенном напряжении 0.5 В и при освещении источником белого света и УФ излучением изменяется незначительно (равен  $6.7 \times 10^{-10}$  и  $8.0 \times 10^{-10}$  А соответственно). Кроме того, заметно, что при освещении происходит небольшое увеличение фото-

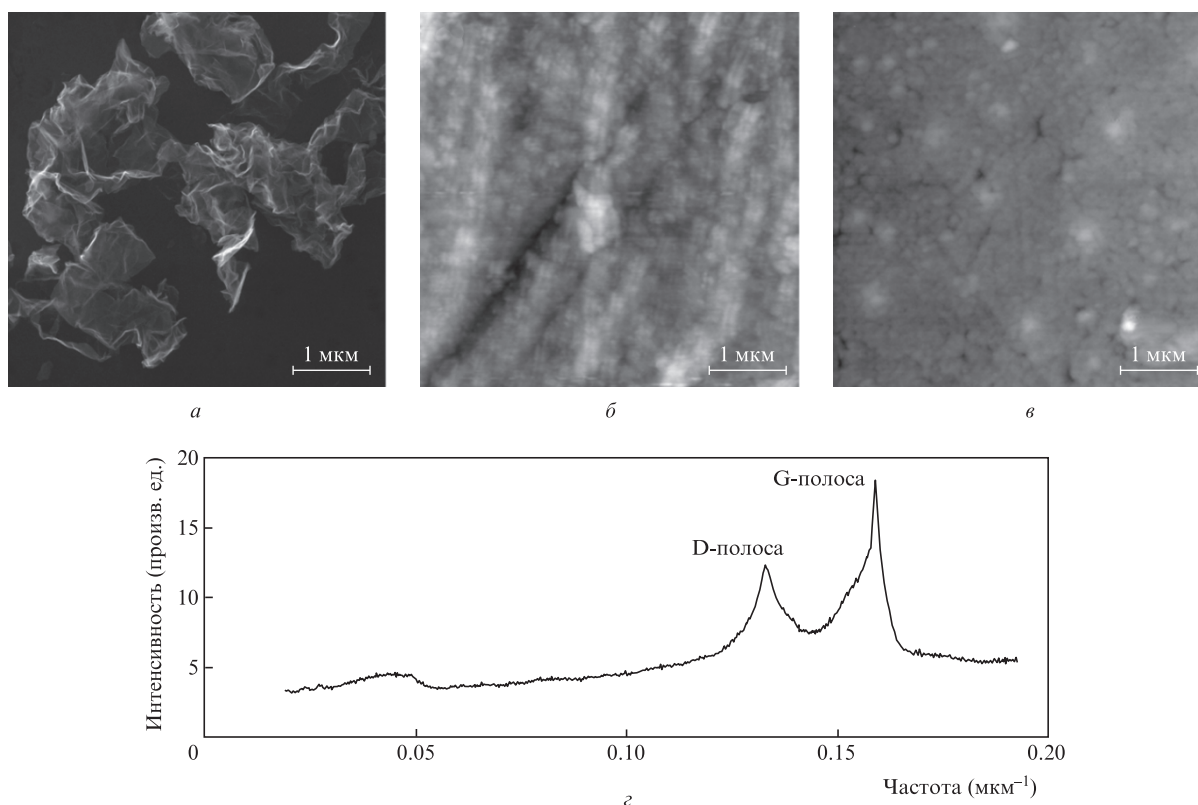


Рис.2. СЭМ-изображение графенового листа (*а*), АСМ-изображения КТ CdSe/ZnS (*б*) и КТ CdSe/CdS/ZnS (*в*), а также спектр комбинационного рассеяния графенового листа (*з*).

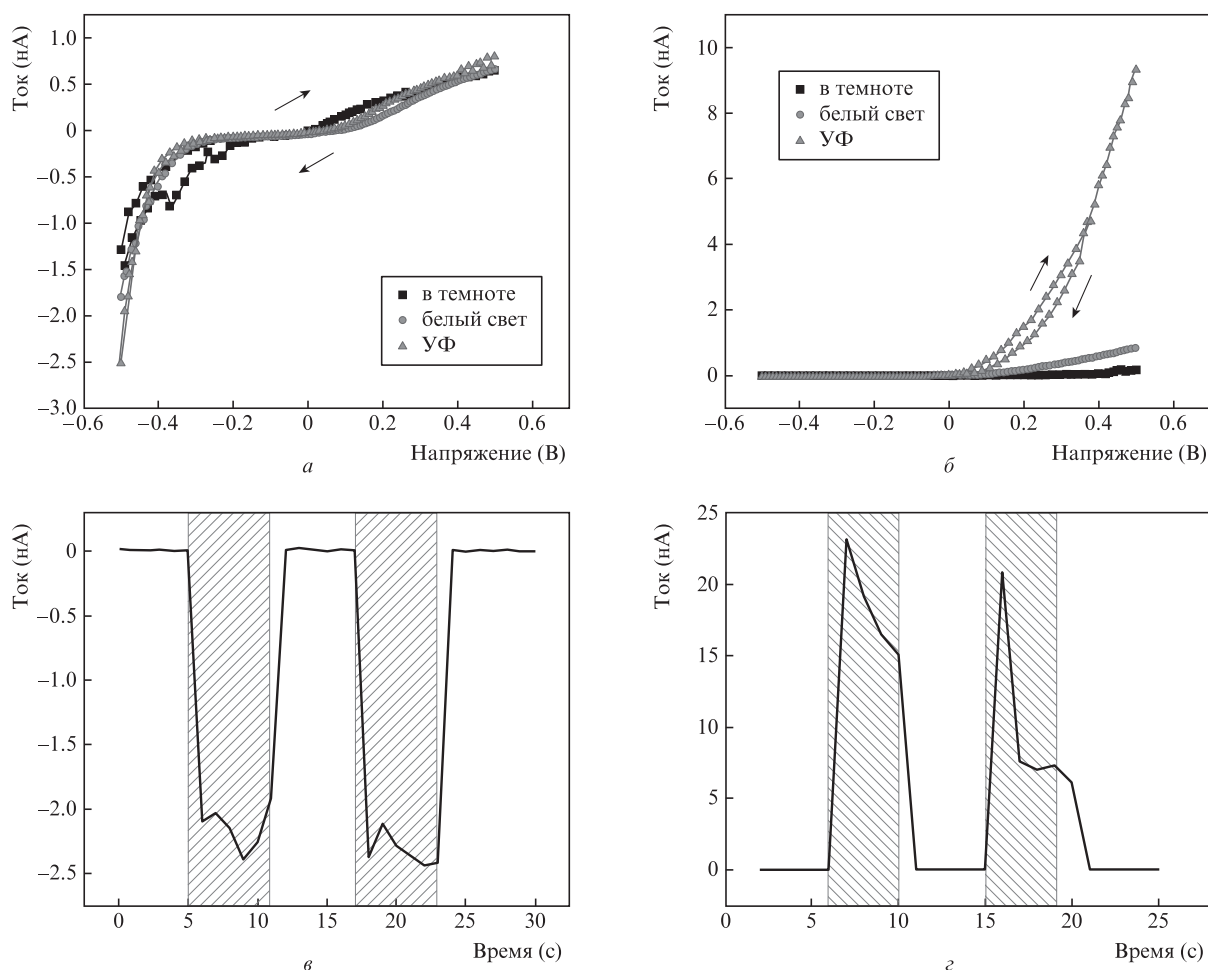


Рис.3. ВАХ (а,б) и фотоотклики (в,г) гибридных структур графена с КТ CdSe/ZnS (а,в) и графена с КТ CdSe/CdS/ZnS (б,г). На рис.3,в и г штриховкой выделены области воздействия УФ излучения.

тока в области отрицательных значений напряжения. Это может быть обусловлено большей пористостью пленки, что может приводить к большему влиянию кислорода на поверхностные состояния КТ. Незначительное изменение тока, протекающего через исследуемую структуру при освещении, говорит о том, что внутреннее электрическое поле на границе между графеном и КТ недостаточно для эффективного разделения электронно-дырочных пар, возникающих в процессе фотогенерации, а это обуславливает их рекомбинацию в графене [14].

На рис.3,б показаны ВАХ гибридной структуры, состоящей из графена и КТ CdSe/CdS/ZnS, в темноте, а также при освещении белым светом и УФ источником. Ток, проходящий через гетероструктурную тонкую пленку в темноте, равен  $1.6 \times 10^{-10}$  А (при напряжении 0.5 В). Он немного увеличивается после воздействия белого света (до  $8.3 \times 10^{-10}$  А), а при УФ облучении существенно возрастает – до  $9.5 \times 10^{-9}$  А, что похоже на поведение тока в полупроводнике n-типа, описанное ранее в [15]. Таким образом, фототок (после освещения УФ светом) в гибридной структуре графена с КТ CdSe/CdS/ZnS значительно выше фототока в структурах графена с КТ CdSe/ZnS.

Изменение ВАХ при различных условиях освещения обусловлено поглощением квантовыми точками падающего света и УФ излучения, что вызывает образование дополнительных электронно-дырочных пар ( $h\nu \rightarrow e^- + h^+$ ). Эти пары, генерируемые на поверхности КТ, увеличивают

проводимость структуры, приводя к экспоненциальному росту тока [16].

Зависимость от времени тока, протекающего через гибридные структуры графена с КТ CdSe/ZnS, показана на рис.3,в. Согласно этой зависимости максимальный фотоотклик на воздействие УФ излучения наблюдается при обратном напряжении смещения  $-0.5$  В. Можно сделать вывод, что поведение такой гибридной структуры похоже на поведение фоточувствительных структур с проводимостью р-типа [17, 18]. Из рис.3,в видно, что при включении источника освещения происходит изменение тока от  $9.4 \times 10^{-13}$  до  $-2.1 \times 10^{-9}$  А с временем отклика около 1 с, а при его выключении ток довольно быстро возвращается от  $-1.9 \times 10^{-9}$  А к начальному значению  $7.7 \times 10^{-13}$  А за такое же время (около 1 с).

Реакция гибридной структуры графена с КТ CdSe/CdS/ZnS показана на рис.3,г. При включении источника УФ излучения ток увеличивается от  $1.4 \times 10^{-11}$  до  $2.3 \times 10^{-8}$  А за время около 1 с, при прекращении действия излучения ток резко снижается от  $1.5 \times 10^{-8}$  до  $1.7 \times 10^{-11}$  А с временем затухания менее 2 с.

Таким образом, общей закономерностью для обеих структур является то, что абсолютная величина тока в них увеличивается при освещении и уменьшается при выключении УФ источника. Однако при исследовании второй структуры более явно просматриваются несколько типов процессов, по-разному протекающих при освеще-

нии и имеющих разные характерные времена. При включении источника заметно резкое нарастание тока, как при зарядке конденсатора. Этот «стартовый» импульс тока может быть связан с генерацией носителей заряда и накоплением их на вакантных ловушечных состояниях, которые, как правило, присутствуют на границах раздела [19]. Такой ток ограничен концентрацией этих состояний, после заполнения которых он исчезает. Временные зависимости тока дают основание предположить, что опустошение ловушечных уровней и рассасывание локализованного заряда происходят довольно медленно, и к моменту повторного включения освещения данные уровни остаются частично заполненными, поскольку стартовый импульс тока, связанный с их повторным заполнением, более короткий и менее интенсивный.

Одновременно с этим током присутствует дрейфовая составляющая. Она более явно видна при повторном включении осветителя, и ее амплитуда примерно в два раза меньше амплитуды стартового импульса тока и почти на два порядка больше темнового тока. По временным зависимостям тока можно оценить величину локализованного заряда  $Q$ , проинтегрировав ток  $I$  от момента времени  $t_1 \approx 7$  с (когда он имеет максимальные значения) на интервале  $\Delta t \approx 10$  с (после чего он перестает существенно меняться):

$$Q = \int_{t_1}^{t_1 + \Delta t} I(t) dt.$$

Приблизительная оценка величины заряда для этой структуры дает значение  $5 \times 10^{-8}$  Кл, а оценка концентрации состояний для нашей геометрии – значение  $\sim 10^{18}$  см $^{-3}$ . Сразу же надо оговориться, что эти параметры не относятся конкретно к слою КТ или к слою графена. Расчеты выполнены для структуры в целом и носят оценочный характер.

Как было указано выше, областями локализации носителей заряда могут быть границы раздела. В качестве таких границ могут выступать границы между неорганическими оболочками КТ CdSe/CdS/ZnS и CdSe/ZnS и места контактов КТ с листами графена. Чем сложнее внутренняя структура КТ, тем больше протекающие токи (различие в фототоках достигает почти двух порядков), выше концентрация ловушечных состояний и вероятности захвата ими носителей заряда. В связи с этим большое время жизни носителей заряда на локализованных состояниях (порядка нескольких секунд) может объясняться сложными механизмами релаксации и многостадийностью механизмов миграции носителей заряда, в которой участвуют КТ и листы графена [15].

## 4. Заключение

Методом ЛБ получены гибридные структуры на основе полупроводниковых КТ и графена. АСМ-изображения структур с КТ CdSe/CdS/ZnS показывают хорошую морфологию с шероховатостью, меньшей, чем у структур с КТ CdSe/ZnS. Обнаружено, что фототок при воздействии УФ излучения (с длиной волны 365 нм) на структуры из графеновых листов и КТ CdSe/CdS/ZnS почти на два порядка больше, чем в случае графена и КТ CdSe/ZnS. Характерные времена релаксации в гибридных структурах, состоящих из графеновых листов и КТ CdSe/CdS/ZnS, составляли несколько секунд, что свидетельствует о сложности механизмов релаксации энергии электронов.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 16-07-00093/16 и 16-07-00185/16.

- Gromova Yu.A., Reznik I.A. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **1787**, 15 (2015).
- Jannik C.M., Geim A.K., Katsnelson M.I., Novoselov K.S., Booth T.J., Roth S. *Nature*, **446**, 60 (2007).
- Echtermeyer T.J., Britnell L. *Nat. Commun.*, **2**, 458 (2011).
- Frank H.L.K., Darrick E.C. *Nano Lett.*, **11** (8), 3370 (2011).
- Luping X., Chenfei S., Mingbo Z., Hongling L., Nianwu L., Guangbin J., Lijia P., Jieming C. *Mater. Lett.*, **65**, 198 (2011).
- Nair R.R., Blake P., Grigorenko A.N., Novoselov K.S., Booth T.J., Stauber T., Peres N.M.R., Geim A.K. *Science*, **320** (5881), 1308 (2008).
- Fengnian X., Thomas M., Yu-Ming L., Alberto V.G., Phaedon A. *Nat. Nanotechnol.*, **4**, 839 (2009).
- Chitara B., Panchakarla L.S., Krupanidhi S.B., Rao C.N. *Adv. Mater.*, **23** (45), 5419 (2011).
- Chun X.G., Hong B.Y., Zhao M.S., Zhi S.L., Qun L.S., Chang M.L. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49** (17), 3014 (2010).
- Sam-Shajing S., Niyazi S.S. *Organic Photovoltaics: Mechanisms, Materials, and Devices* (USA, FL, Boca Raton: CRC Press, 2005).
- Konstantatos G., Badioli M., Gaudreau L., Osmond J., Bernechea M., De Arquer F.P.G., Gatti F., Koppens F.H.L. *Nat. Nanotechnol.*, **7**, 363 (2012).
- Gorbachev I.A., Goryacheva I.Yu., Glukhovskoy E.G. *BioNanoScience*, **6** (2), 153 (2016).
- Sachs B., Britnell L., Wehling T.O., Eckmann A., Jalil R., Belle B.D. *Appl. Phys. Lett.*, **103**, 251607 (2013).
- Mueller T., Xia F., Freitag M., Tsang J., Avouris Ph. *Phys. Rev. B*, **79**, 245430 (2009).
- Zhongqiang L.I., Tao D. *Proc. Biomedical Circuits and Systems Conference (BioCAS)* (USA, GE, Atlanta, IEEE, 2015).
- Dutta M., Basak D. *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 212112 (2008).
- Kathalingam A., Senthilkumar V., Jin-Koo R. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **25**, 1303 (2014).
- Kehan Y., Ganhua L., Kehung C., Shun M., Haejune K., Junhong C. *Nanoscale*, **4**, 742 (2012).
- Nikoo S.S., Masoud L., Roohollah B., Mahdi M.B., Naimeh N., Dabirian A. *Polym. Adv. Technol.*, **27**, 358 (2016).

## ПОПРАВКА

Скворцов А.М., Вейко В.П., Хуинь К.Т., Поляков Д.С., Тампер А.М. Модификация поверхности раздела SiO $_2$ /Si при воздействии импульсно-периодического излучения волоконного лазера («Квантовая электроника», 2017, т. 47, № 6, с. 503–508).

В статье допущена следующая опечатка: вместо «Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ (соглашение № 14.578.21.0197 (RFMEFI57816X0197))» следует читать «Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (соглашение № 14.578.21.0197 (RFMEFI57816X0197))».