

УДК 538.935

ОПТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МИКРОСВИТКОВ ДИОКСИДА ТИТАНА, ЛЕГИРОВАННЫХ МЕТАЛЛОУГЛЕРОДНЫМИ КОМПЛЕКСАМИ

В. Д. Самышкин, Д. Н. Бухаров, А. О. Кучерик, А. Ф. Лелекова

В данной работе приведены результаты исследования оптоэлектрических свойств тонких пленок, состоящих из микросвитков диоксида титана, в которые были распылены коллоидные системы, содержащие линейные углеродные цепи с якорными окончаниями в виде металлических наночастиц. Проведено исследование генерации в таких пленках электрического тока в процессе облучения излучением оптического диапазона. Показано наличие развитых оптоэлектрических свойств, обусловленных генерируемой структурой микросвитков. В приближении фотодиода Шоттки предложена модель расчета величины фототока в исследуемых структурах. Оценена интегральная квантовая эффективность и сделан вывод о том, что рассмотренные образцы являются перспективными материалами для солнечных элементов.

Ключевые слова: пленка диоксида титана, моделирование, электрофизика, фототок, квантовая эффективность.

Введение. На сегодняшний день материалы на основе микроструктур диоксида титана являются перспективной элементной базой для современных оптических и электронных устройств, таких как, например, фотокаталитические элементы и солнечные генераторы [1]. Перспектива применения структур на основе диоксида титана обуславливается наличием у них уникальных оптических и электрофизических особенностей, зависящих от сгенерированных геометрических особенностей. Так, например, варьирование концентрации поверхностных дефектов, а также высокий показатель преломления, обуславливает усиление электропроводимости и появление фототока [2, 3].

Владимирский государственный университет им. А. Г. и Н. Г. Столетовых, 600000 Россия, г. Владимир, ул. Горького, 87; e-mail: buharovdn@gmail.com.

Экспериментальный синтез и исследование структуры. Для получения исследуемых структур было предложено использовать трехэтапный метод синтеза [4] на поверхности подложки из ИТО-стекла. На первом этапе методом лазерной абляции на подложке была синтезирована пленка диоксида титана с неоднородной пористой структурой. На втором этапе методом реактивного распыления коллоидных систем производилось легирование образца металлоуглеродными комплексами. Данные комплексы представляют собой пучки линейных цепей, стабилизированных концевыми окончаниями, в качестве которых использовались наночастицы золота (Au), меди (Cu) и железа (Fe). На третьем этапе с использованием метода механического воздействия (blanding), когда микролезвие двигалось по поверхности пленки, формировался массив микросвитков, обладавший более высокой поглощательной способностью по сравнению с исходной пленкой. Полученные образцы обладали разветвленной периодической дендритной структурой с диаметром микросвитков, соответствующим зазору между кромкой лезвия и поверхностью образца. Такой метод, при котором движение лезвия приводит к сворачиванию свитков примерно одинакового диаметра, позволил получать микросвитки максимальной длины до 225 мкм со средней высотой до 9 мкм, среднее расстояние между свитками составляло 35 мкм, что демонтировало периодический характер синтезированной структуры.

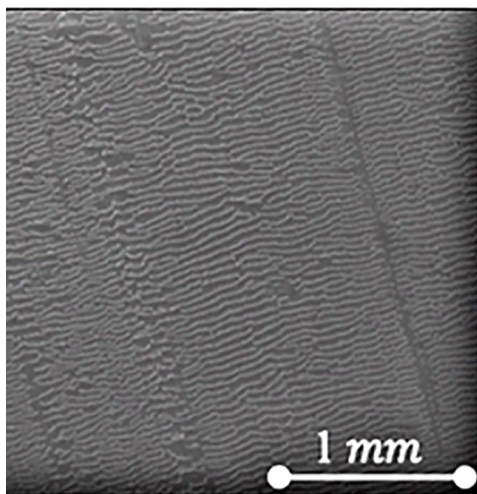


Рис. 1: РЭМ-изображение системы микросвитков диоксида титана, полученной с применением предложенного трехэтапного метода формирования.

Структура полученных образцов была описана на основе феноменологического имитационного подхода, когда модельное приближение выбиралось по критерию сходства

модели и реального объекта [5]. В качестве модели структуры микросвитка с торца применялось уравнение спирали Архимеда [6], дополненное диффузионным приближением [7], позволившим учесть неоднородность образца. Диффузионная модель была реализована методом клеточного автомата [8]. В качестве модели, описывавшей вид массива микросвитков сверху, применялось приближение диффузионно-ограниченной агрегации [9]. На рис. 2 приведены результаты моделирования структуры микросвитков.

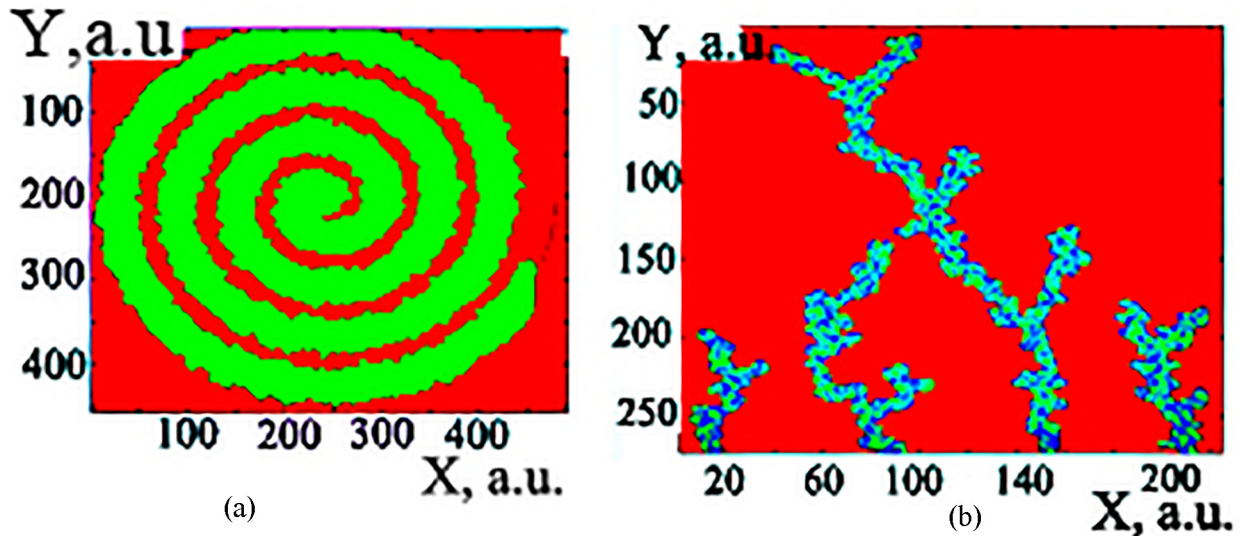


Рис. 2: Модели микросвитков: торцевое сечение (a), вид сверху (b).

Адекватность моделирования оценивалась на основе сходства фрактальных размерностей, вычисленных методом boxcounting [10] для модели и реального образца. В расчетах удалось добиться того, что разница между этими значениями не превосходила величины 10%, что свидетельствовало об адекватности предложенного приближения.

Исследование оптоэлектрических свойств. Оптоэлектрофизические свойства полученных образцов оценивались на основе регистрации вольт-амперных характеристик (ВАХ) и фототока при облучении образца лазерным излучением источником с длиной волны $\lambda = 532$ нм, мощностью $P = 8$ мВт, диаметром пучка 3 мм для 10 произвольных точек на поверхности пленки, выбираемых на значительном расстоянии друг от друга для получения адекватных усредненных данных. Сравнение ВАХ, полученных без облучения образцов и под действием лазерного излучения, продемонстрировало фоточувствительность системы микросвитков и возникновение внешнего фотоэффекта. Так, на рис. 3 приведена ВАХ с учетом облучения (рис. 3(a)) и ВАХ фототока (рис. 3(b)) для образца с легированием металлоуглеродными комплексами, сглаженные методом

скользящего среднего. Из рис. 3 очевидно, что приведенные зависимости обладают поведением, характерным для образцов с возможностью измерения светового потока.

Также проводилась оценка ВАХ, полученная при освещении всей поверхности образца, когда производилось воздействие лазерным излучением с длиной волны $\lambda = 532$ нм, мощностью $P = 1.165$ Вт с диаметром пучка $D = 11$ мм на протяжении 30 с. Для этого случая производилась оценка квантовой эффективности, которая принимала значение порядка 3.8%. При этом для исходной пленки, для которой не проводился третий этап для сворачивания микросвитков, величина квантовой эффективности не превышала 0.5%. Таким образом, можно утверждать, что у итогового образца фотоэлектрические свойства более ярко выражены, чем у исходной неоднородной пленки диоксида титана. Варьирование параметров облучения, таких как время воздействия и мощность источника облучения, позволили повысить квантовую эффективность исследуемых образцов. Так, в случае оценки квантовой эффективности в локальной области освещения, при увеличении мощности излучения до 800 мВт, достигается значение квантовой эффективности образца 29%, а в случае увеличения времени облучения локальной области до 40 с квантовая эффективность может достигать значений 46.2%. Более того, интегральная квантовая эффективность всего образца может достигать значений порядка 82% при увеличении времени облучения. При этом не наблюдается разрушение поверхности образца, что говорит о его лучевой стойкости.

Также были оценены оптоэлектрические свойства образцов с легированием, когда в качестве якорных окончаний использовались наночастицы меди (Cu) и железа (Fe). Величины генерируемого тока для этих двух образцов (Fe и Cu) имели достаточно близкие значения как друг к другу, так и к образцу с золотыми наночастицами. В образцах

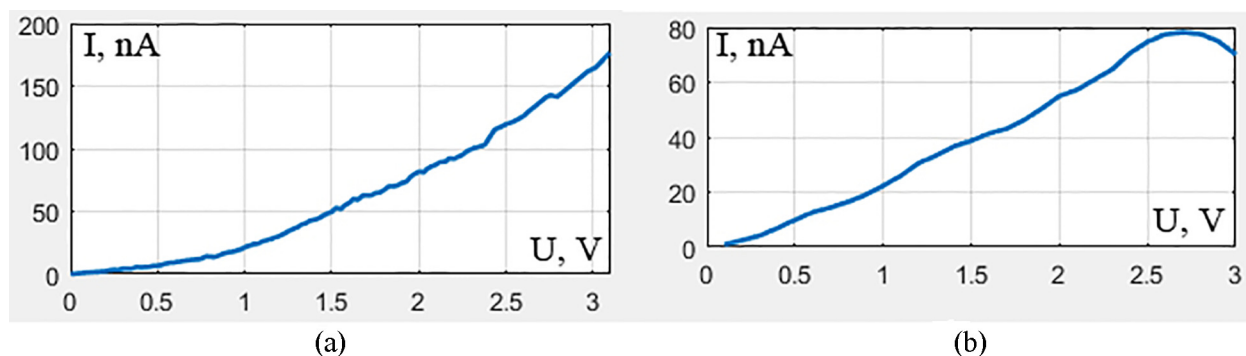


Рис. 3: ВАХ: при облучении (a), ВАХ фототока, полученная как разность ВАХ при облучении образца и без его облучения (b).

с Fe при одинаковой мощности приложенного излучения наблюдалось значительное уменьшение силы тока по сравнению с образцом с Cu.

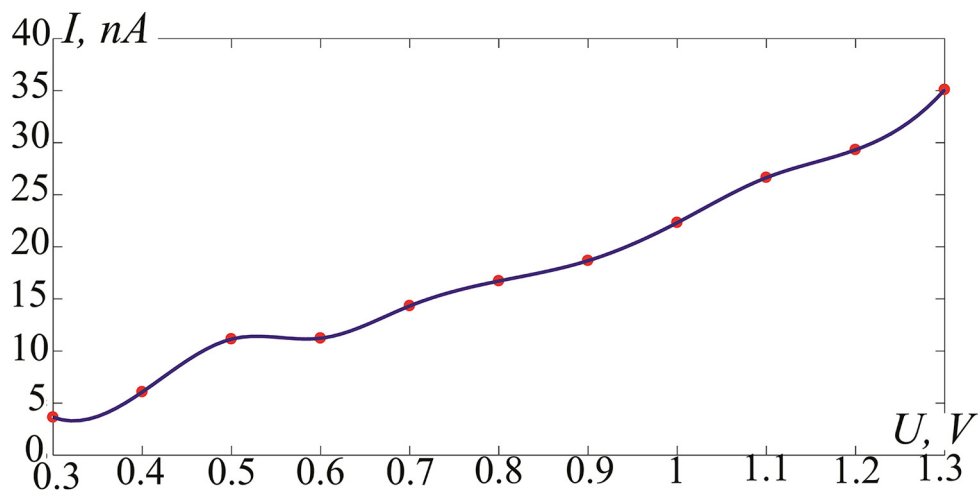


Рис. 4: Сплайн-аппроксимация модели ВАХ фототока из рис. 3(b).

Таким образом, судя по зависимостям силы тока от времени облучения, а также от мощности источника облучения можно утверждать, что образцы с Fe и Cu наночастицами могут быть достаточно хорошей альтернативой структурам с золотом. В связи с этим имеется возможность получения образца с медными наночастицами, обладающего большей квантовой эффективностью по сравнению с образцом с золотыми якорными окончаниями. Так, в лучших экспериментах было достигнуто увеличение квантовой эффективности в 1.5 раза.

Для описания особенностей, полученных ВАХ фототока, проводилось их моделирование на основе приближения фотодиода Шоттки [11, 12]. На рис. 4 приведена модель ВАХ фототока для значений электронапряжений из рис. 3(b).

Максимальная относительная погрешность модели не превосходила 6%, что свидетельствует о хорошей адекватности модельного приближения.

Заключение. Таким образом, предложен достаточно быстрый и технологичный метод синтеза, не требующий использования дорогостоящего оборудования, позволяющий генерировать качественные упорядоченные системы микросветков диоксида титана. Синтезированные образцы микросветков диоксида титана, легированные металлоуглеродными комплексами, сформированные на подложках из ИТО-стекла, демонстрируют развитые оптоэлектрические свойства, что открывает перспективу их применения для

различных оптических и электронных приложений, например, в качестве прозрачных солнечных генераторов [13].

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 23-29-10016.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] A. A. Rempel, A. A. Valeeva, A. S. Vokhmintsev, I. A. Weinstein, *Chem. Rev.* **90**(11), 1397 (2021). <https://doi.org/10.1070/RCR4991>.
- [2] Z. Zhao, X. Zhang, G. Zhang, et al., *Nano Res.* **8**(1), 4061(2015). DOI: 10.1007/s12274-015-0917-5.
- [3] Z. Barlow, Z. Wei, R. Wang, *Materials Chemistry and Physics* **309**(1), 1 (2023). DOI: 10.1016/j.matchemphys.2023.128316.
- [4] S. Kavokina, V. Samyshkin, J. Cao, et al., *Nanomaterials* **14**(1), 1 (2024). DOI: 10.3390/nano14010056.
- [5] G. Stiesch, *Modeling Engine Spray and Combustion Processes. Heat and Mass Transfer* (Springer, Berlin, Heidelberg, 2003).
- [6] A. V. Savin, R. A. Sakovich, M. A. Mazo, *Phys. Rev. B* **97**(16), 1 (2018). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.97.165436>.
- [7] K. Murali, B. Sonaiyappan, R. Lakshmanan, *Chemical Physics Letters* **715**(1), 20 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2018.11.019>.
- [8] D. A. Zaitsev, *Theoretical Computer Science* **666**(1), 21 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.tcs.2016.11.002>.
- [9] J. Mroczka, M. Woźniak, F. R. A. Onofri, *Metrol. Meas. Syst.* **XIX**(3), 459 (2012). <https://doi.org/10.2478/v10178-012-0039-2>.
- [10] G. A. Gonzato, *Computers & Geosciences* **24**(1), 95 (1998). [https://doi.org/10.1016/S0098-3004\(97\)00137-4](https://doi.org/10.1016/S0098-3004(97)00137-4).
- [11] J. Kusuma, R. G. Balakrishna, *Solar Energy* **159**(1), 682 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.solener.2017.11.037>.
- [12] D. Bartolomeo, *Phys. Rep.* **606**(1), 1 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2015.10.003>.

- [13] J. Abraham, S. Thomas, N. Kalarikkal, *Handbook of Carbon Nanotubes* (Springer, Cham., 2022). https://doi.org/10.1007/978-3-030-91346-5_30.

Поступила в редакцию 5 декабря 2024 г.

После доработки 5 января 2025 г.

Принята к публикации 8 января 2025 г.