

КООПЕРАТИВНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПЛЕНКАХ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ОЛОВА И ТИТАНА

© Б.Ш.Галямов, С.А.Завьялов

В [1] сообщалось об обнаружении в наноструктурированных пленках на основе смешанных оксидов олова и титана (далее ST) необычной для оксидных материалов суперлинейной фотопроводимости, проявляющейся как увеличение фототока по степенному закону с показателем, близким к 1.8 с ростом интенсивности освещения. Аналогичная степенная зависимость была обнаружена и для темновой электропроводности σ этих образцов в атмосфере молекулярного водорода при изменении парциального давления P газа [2]. Основное отличие в воздействии освещения и хемосорбции водорода на σ заключается в том, что изменение электропроводности при освещении является практически необратимым (возвращение к начальному значению σ_0 после выключения света возможно путем термообработки образца), а при удалении хемосорбированного водорода процесс релаксации электропроводности к σ_0 протекает в течение нескольких минут. Оказалось также, что внешние воздействия не являются аддитивными: при освещении образец теряет свою высокую чувствительность к водороду (не является фотосенсором) и наоборот — образец в атмосфере водорода фотопроводимостью практически не обладает. Обычно анализ особенностей адсорбционных (и каталитических) свойств ультрадисперсных систем ограничивается рассмотрением локального взаимодействия между малой частицей и подложкой. При этом, как правило, не учитываются возможные кооперативные явления в ансамбле наночастиц, обусловленные взаимодействием между ними вследствие взаимного заряжения [3]. На основании таких представлений для объяснения одинакового изменения σ при совершенно различных внешних воздействиях в [1,2] была рассмотрена модель перехода типа диэлектрик-полупроводник в результате инициированного освещением или диссоциативной хемосорбцией водорода коллективного процесса перезаряжения в ансамбле взаимодействующих оксидно-титановых наночастиц, диспергированных в матрице оксида олова. Основной целью настоящей работы является представление новых экспериментальных фактов, подтверждающих эту модель.

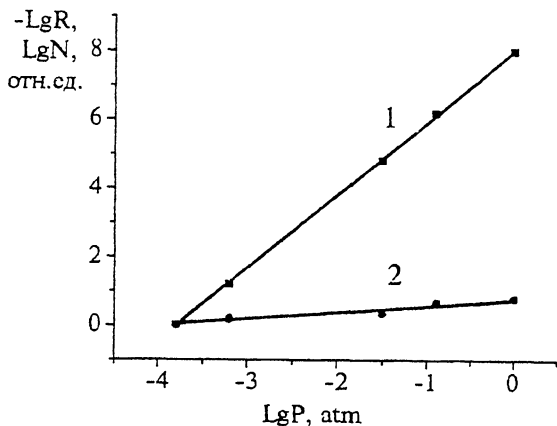


Рис. 1. Относительное изменение электропроводности пленки ST (1) в зависимости от парциального давления P газа и изотерма адсорбции водорода (2) на ее поверхности.

Как и в [1,2], пленки, предназначенные для измерения адсорбционного отклика, готовились соосаждением растворов хлоридов олова и титана на подложки из плавленого кварца с последующей термообработкой. Полученные образцы представляли собой тонкие (порядка 100 нм) прозрачные пленки. Одновременно, для получения материалов с большой адсорбционной поверхностью, были приготовлены образцы на основе пропитанного этими же растворами силикагеля (удельная поверхность $340 \text{ м}^2/\text{г}$, общая площадь активной фазы 190 м^2). Измерения величины адсорбции водорода и электропроводности проводились по обычной методике в цельнопаянной установке с безмасляной откачкой, обеспечивающей вакуум на уровне 10^{-7} Тор. Парциальное давление водорода измерялось либо термодарным манометром типа ПТД-7, либо образцовым вакуумметром анероидного типа МЗМ. Все измерения проводились при комнатной температуре. Сравнение адсорбционных способностей силикагеля и кварцевой подложки, как чистых, так и покрытых олово-титановой оксидной пленкой, показало, что низкотемпературная адсорбция в основном (с точностью до 10%) определяется этими пленками и различия в удельной адсорбционной способности силикагеля и кварца оказываются несущественными.

На рис. 1 представлены зависимости от парциального давления водорода P электропроводности σ и заполнения газом N_{ad} поверхности пленок оптимального состава. При значениях $P < 10^{-1}$ Тор зависимость σ от давления газа является слабой (сублинейной), типичной для известных

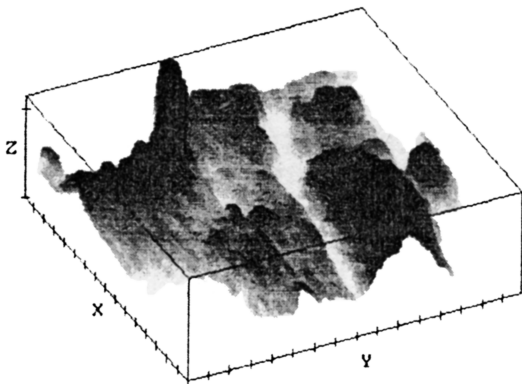


Рис. 2. ССМ-изображение поверхности наноструктурированной пленки ST после ее освещения. Такие же переходы от "гладкого" рельефа к "складчатому" ожидаются после диссоциативной хемосорбции водорода.

сенсоров на основе SnO_2 [4]. При более высоких значениях давления газа электропроводность удовлетворяет степенной зависимости $\sigma \propto P^{1.8}$. Заполнение же поверхности водородом при всех значениях P может быть описано степенной зависимостью $N_{ad} \propto P^{0.3}$, удовлетворяющей известному уравнению изотермы адсорбции Фрейндлиха на неоднородной поверхности. Таким образом, существуют некоторое пороговое заполнение поверхности газом, ниже которого адсорбционный отклик электропроводности на изменение давления оказывается слабым. Эти результаты свидетельствуют, что суперлинейное изменение σ определяется не особенностями адсорбции водорода на пленках, а характером инициированного адсорбцией изменения их электронных свойств.

Непосредственное наблюдение таких изменений было осуществлено с помощью сканирующего силового микроскопа (ССМ) P4-SPM-MDT. Вследствие того, что освещение и хемосорбция водорода приводят к одинаковому изменению электронных свойств пленки, возможные изменения поверхности пленки при адсорбции водорода были изучены на образцах, "запомнивших" результат внешнего воздействия, а именно освещенных. Оказалось, что поверхность неосвещенного, а следовательно, высокоомного образца является относительно "гладкой": максимальная высота неоднородностей поверхности составляет 8 нм, что оказывается близким к характерным размерам оксидно-титановых частиц, диспергированных в матрице оксида олова [1,2]. После освещения рельеф поверхности претерпевает существенные изменения, а именно появляются глубокие "провалы" (рис. 2).

Глубина последних достигает 70 нм, что сравнимо с толщиной самих пленок. А так как электропроводность последних при этом значительно возрастает, можно утверждать, что эти провалы не являются почти сквозными трещинами в пленке и, следовательно, ССМ-изображение на рис. 2 представляет не реальную поверхность, а ее потенциальный рельеф.

В [1,2] было отмечено, что в оптимальном образце организованных по структуре и составу ST пленках электроны локализованы в оксидно-титановых частицах и электроны проводимости отсутствуют. Вследствие отсутствия свободных электронов обычное экранирование оказывается невозможным и оксидно-титановые частицы объединяются в ансамбли взаимодействующих наночастиц, заполняющие объем образца. В силу однородности распределения наночастиц по объему пленки однородным оказывается и распределение локальных полей в образце, что и отображается как относительно "гладкий" потенциальный рельеф поверхности исходной пленки. Электроны, освобожденные в результате диссоциативной хемосорбции, экранируют электростатические взаимодействия между наночастицами в ансамблях, тем самым инициируя их разрушение на микрообласти меньших размеров. Этим открываются маршруты протекания электронов по низкоомной олово-оксидной матрице, обходящие микрообласти, представляющие собой потенциальные барьеры. Именно эти свободные от локальных электрических полей маршруты и проявляются на рис. 2 как глубокие провалы на потенциальном рельефе образца. По мере увеличения давления газа плотность таких маршрутов возрастает, и при некотором критическом давлении они объединяются в бесконечный кластер, что сопровождается перколяционным переходом типа диэлектрик-полупроводник [5]. Вблизи порога перколяции в этом случае должна выполняться скейлинговая зависимость $\sigma \propto \tau^t$, где τ — параметр, характеризующий отклонение системы от порога протекания, $t \approx 1.6-2.0$ — критический индекс проводимости. Как видно на рис. 1, такая степенная зависимость действительно выполняется, при этом параметр τ оказывается пропорциональным давлению газа P . Интересно, что показатель степени в изо-терме адсорбции оказывается близким к другому критическому индексу перколяционной теории, а именно плотности бесконечного кластера $\beta \approx 0.4$ [5]. В таком случае полученная выше зависимость $N_{ad} \propto P^{0.3}$ может рассматриваться как уравнение адсорбции Фрейндлиха на неоднородной поверхности при условии, что центрами адсорбции являются микрообласти со средними размерами, определяемыми размерами ячеек сетки бесконечного кластера. А это зна-

чит, что каждая молекула водорода адсорбируется не на одной, а сразу на многих связанных взаимодействием наночастицах. Вероятно, именно кооперативными явлениями и обуславливается возможность низкотемпературной адсорбции водорода на пленках ST.

Таким образом, можно сделать вывод, что определяющую роль в адсорбционном отклике электропроводности наноструктурированных пленок ST играют инициированные адсорбцией кооперативные процессы перезарядки в ансамблях взаимодействующих оксидно-титановых наночастиц. Ожидается, что высокой газовой чувствительностью будут обладать и другие наноструктурированные материалы с таким составом и микроструктурой, при которых незначительные изменения внешних условий приведут к сильным изменениям их макросвойств, как это имеет место вблизи перколяционного порога. Также можно предположить, что такое интересное явление, как спилловер водорода [6], возникающее вследствие диссоциативной хемосорбции H_2 на ультрамалых частицах с последующей миграцией протонов в локальных электрических полях, в системе взаимодействующих наночастиц будет обладать определенной спецификой, что будет предметом дальнейшего рассмотрения.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований.

Список литературы

- [1] *Галямов Б.Ш., Завьялов С.А.* // Письма в ЖТФ. 1994. Т. 20. В. 17. С. 77–81.
- [2] *Галямов Б.Ш., Завьялов С.А., Завьялова Л.М., Морозова О.В., Куприянов Л.Ю., Рогинская Ю.Е.* // ЖФХ. 1995. Т. 69. № 6. С. 1071–1075.
- [3] *Нагаев Э.Л.* // УФН. 1992. Т. 162. № 9. С. 49–124.
- [4] *Sensors.V.2. Chemical and Biochemical Sensors / Ed. by W. Goppel and et al. Weinheim-New York-Basel-Cambridge.*
- [5] *Шкловский Б.И., Эфрос А.Л.* // Электронные свойства легированных полупроводников. М.: Наука, 1979. С. 416.
- [6] *Sermon P.A., Bond G.G.* // Catal. Rev. 1973. V. 8. N 2. P. 211–239.

Поступило в Редакцию
1 августа 1996 г.