

06.1;13.1;15.2

Особенности макроскопического транспорта зарядов в ансамблях плотноупакованных наночастиц анатаза вблизи порога протекания

© Д.А. Зимняков, С.С. Волчков, А.С. Варезников, М.Ю. Васильков, И.А. Плугин

Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю.А., Саратов, Россия

E-mail: zimnykov@mail.ru

Поступило в Редакцию 7 ноября 2022 г.

В окончательной редакции 7 ноября 2022 г.

Принято к публикации 10 января 2023 г.

Представлены результаты экспериментальных исследований эффекта деградации макроскопического транспорта зарядов в ансамблях плотноупакованных наночастиц анатаза при длительном воздействии постоянного электрического поля. Деградация предположительно обусловлена возрастающей степенью блокирования статистически независимых каналов проводимости, формируемых в ансамблях частиц под действием поля. Предложена феноменологическая модель для оценки числа активных каналов проводимости в ансамбле частиц вблизи порога протекания тока проводимости в системе.

Ключевые слова: наночастицы, анатаз, перенос зарядов, порог протекания.

DOI: 10.21883/PJTF.2023.06.54811.19414

В настоящее время структуры на основе полупроводниковых наночастиц часто применяются для создания хеморезистивных сенсоров (см., например, [1–3]). Помимо прикладных аспектов исследования процесса переноса зарядов в неупорядоченных ансамблях таких наночастиц представляют интерес для уточнения отдельных аспектов теории протекания (см., например, [4–7]). Процессы, контролирующие динамику носителей заряда в отдельных частицах и в приграничных областях между ними, оказывают влияние на макроскопическую проводимость ансамблей частиц. Результаты исследований взаимосвязей между микроскопическим и макроскопическим транспортом носителей могут быть применены для создания новых методов исследования свойств наноструктурированных сред на основе полупроводников.

Среди многообразия полупроводниковых материалов диоксид титана в модификации анатаза занимает одно из особых мест благодаря своим свойствам. Анатаз является широкозонным ($E_g \approx 3.2$ eV) полупроводником n -типа. По различным оценкам (см., например, [8]) концентрация подвижных электронов в тонких пленках анатаза составляет от $\sim 8 \cdot 10^{16}$ до $9 \cdot 10^{19}$ см $^{-3}$. Сильное взаимодействие подвижных электронов с решеткой обуславливает поляронный характер проводимости, а высокая концентрация дефектов в нанопазе приводит к высокой вероятности проявления прыжкового механизма транспорта носителей и их локализации ловушками.

Несмотря на большое число работ, посвященных особенностям электронной структуры и различным аспектам транспорта зарядов как в объемном анатазе, так и в нанопазе, не в полной мере исследованы особенности динамики носителей в ансамблях плотноупакованных частиц анатаза при воздействии электрического поля для режимов проводимости, близких к критическим. В связи с этим целью настоящей работы являются

экспериментальные исследования динамики деградации макроскопического транспорта зарядов в подобных системах при длительных воздействиях электрического поля и интерпретация результатов с использованием представлений об уменьшении с течением времени числа активных каналов проводимости, формируемых в ансамблях наночастиц под действием внешнего поля.

Исследуемые образцы изготавливались путем осаждения частиц анатаза из водных суспензий на поверхности подложек SiO $_2$ со встречно-штыревой системой платиновых электродов с последующим испарением жидкой фазы. Межэлектродное расстояние составляло ~ 90 μ m при такой же ширине электродов, толщина электродов равна 0.9 μ m. Размер перекрываемых электродными системами зон составлял $\sim 6.9 \times 3.9$ mm. В процессе приготовления центральные части зон покрывались 8 μ l водной суспензии частиц анатаза (продукт № 637254 от компании Sigma Aldrich, США; $\langle d \rangle \leq 25$ nm, объемная доля частиц в суспензии $\sim 1.3 \cdot 10^{-7}$). Покрываемые участки имели близкую к эллиптической форму, их площадь составляла ~ 10.1 mm 2 . В ходе испарения воды значительная доля частиц постепенно стягивалась из центральных участков покрываемых областей к краям, формируя периферийные структуры с высокой объемной долей частиц. В результате формировались кольцевые системы „мостиков“ из плотноупакованных наночастиц, контактирующих с электродами (рис. 1, а). По данным атомной силовой микроскопии (используемое оборудование — атомно-силовой микроскоп Agilent 5600LS AFM) высота „мостиков“ составляла от 200 до 300 nm, а их ширина изменялась в пределах от 20 до 50 μ m.

В экспериментах через образцы пропускать постоянный ток I от стабилизированного источника тока SRS CS-580. Величина падения напряжения на образцах регистрировалась измерителем Keithley DAQ-6510

(частота дискретизации 50 Hz). Регистрировались зависимости $U(t)$ падения напряжения на образцах при $I = 1.0$ nA и постоянной температуре ($T = 298$ K). Пороговое значение $U(t)$, выше которого происходил переход источника SRS CS-580 в режим стабилизации U , было равно 20.0 V. На рис. 1, *b* приведена типичная зависимость $U(t)$ для исследуемых образцов после их приготовления (кривая 1). Для сравнения также показана зависимость $U(t)$ для того же образца в повторном цикле измерений спустя 90 min после окончания первого цикла (кривая 2). Кривая 3 отображает флуктуационную составляющую $\tilde{U}(t) = U(t) - U_W(t)$ для зависимости 1, где $U_W(t)$ — тренд, выделяемый путем нахождения авторегрессионного скользящего среднего с шириной окна $W = 160$ s. На зависимости 1 можно выделить три участка: формирование проводящей структуры в образце (I) (см. вставку на рис. 1, *b*), квазистационарный режим (II) и нестационарное поведение $U(t)$, характеризующееся значительными флуктуациями и доминированием тока смещения $I_d \propto dU/dt$ в полном токе через образец (III).

Выборочная спектральная плотность $S_t(\omega)$ флуктуационной составляющей $\tilde{U}(t)$ в различные моменты t вычислялась для фрагментов последовательности $\tilde{U}(t)$ длительностью 100 s, выделяемых скользящим окном прямоугольной формы. Затем вычислялась выборочная средняя частота флуктуаций $\tilde{U}(t)$:

$$\bar{\omega}(t) = \frac{\int_{0.01 \text{ Hz}}^{25 \text{ Hz}} \omega S_t(\omega) d\omega}{\int_{0.01 \text{ Hz}}^{25 \text{ Hz}} S_t(\omega) d\omega}. \quad (1)$$

На рис. 2 представлены сглаженные путем медианной фильтрации зависимости $\bar{\omega}(t)$ и $\sigma_{\tilde{U}}(t)$, где $\sigma_{\tilde{U}}$ — выборочные среднеквадратичные значения флуктуационной составляющей.

Для интерпретации наблюдаемых особенностей поведения $U(t)$ рассмотрена феноменологическая модель: ток проводимости в образце возникает в результате формирования в его объеме большого числа N_{pc} статистически независимых каналов проводимости („перколяционных кластеров“). Каждый канал представляет собой случайную цепочку контактирующих наночастиц анатаза, по которой происходит перенос подвижных носителей. Ансамбль каналов нестационарен вследствие блокирования части каналов или возникновения новых каналов в произвольные моменты времени. Сопротивление ансамбля каналов определяется как $R_{ef} = \langle R_{pc} \rangle / N_{pc}$, где $\langle R_{pc} \rangle$ — усредненное по ансамблю сопротивление каналов. Флуктуации $\tilde{U}(t)$ в предположении о медленных изменениях $\langle R_{pc} \rangle$ обусловлены флуктуациями N_{pc} . Эти флуктуации обуславливают дополнительный вклад тока смещения $C_{ef}(dU/dt)$ в полный ток, где C_{ef} — эффективная емкость образца.

В начальный момент ансамбль каналов не сформирован. Анализ начального участка $U(t)$ (см. вставку на рис. 1, *b*) позволяет предположить, что формирование ансамбля происходит за время $\Delta t_f \approx 60$ s. При $r > \Delta t_f$

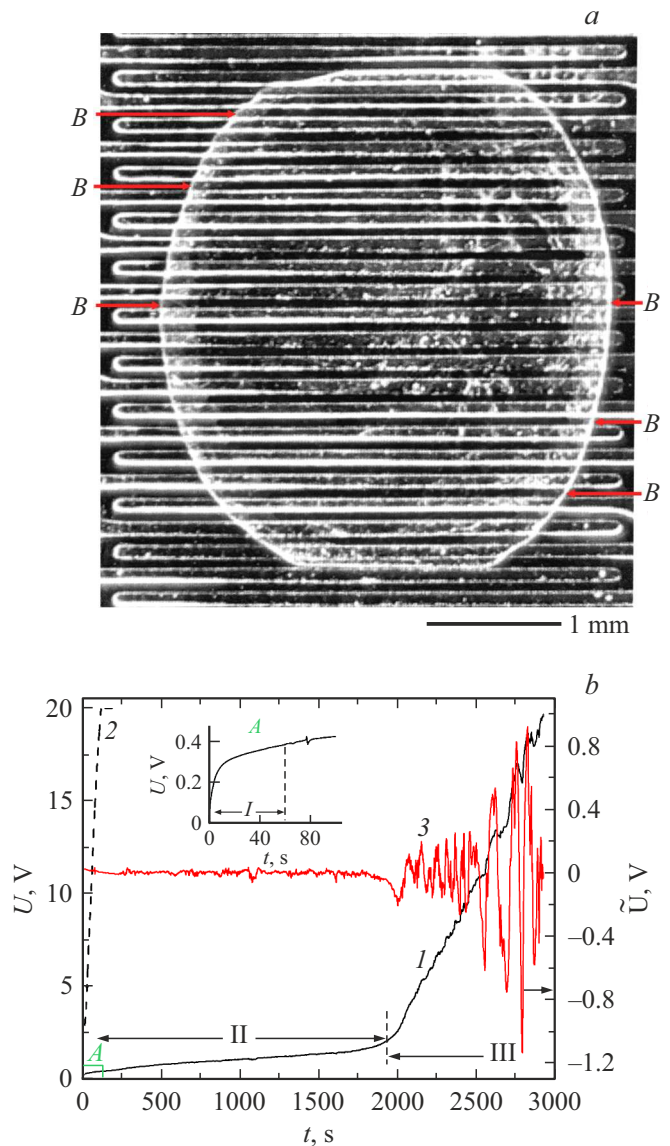


Рис. 1. *a* — макрофотография участка встречно-штыревой электродной системы с нанесенной на поверхность проводящей структурой из наночастиц анатаза. Маркеры *B* со стрелками выборочно отмечают „мостики“ между разнополярными электродами с высокой плотностью упаковки наночастиц. *b* — зависимости от времени текущего падения напряжения на образце при первом включении (1), текущего падения напряжения на образце при повторном включении (2) и флуктуационной составляющей падения напряжения при первом включении (3). На вставке представлен начальный участок зависимости $U(t)$ при первом включении.

вплоть до $t \approx 2000$ s имеет место квазистационарный режим переноса зарядов, сопровождающийся медленным убыванием N_{pc} вследствие обеднения ансамбля подвижных носителей в образце и блокирования части узлов в каналах, ассоциируемых с контактными зонами между частицами. Также происходит увеличение C_{ef} вследствие пространственного разделения зарядов в частицах.

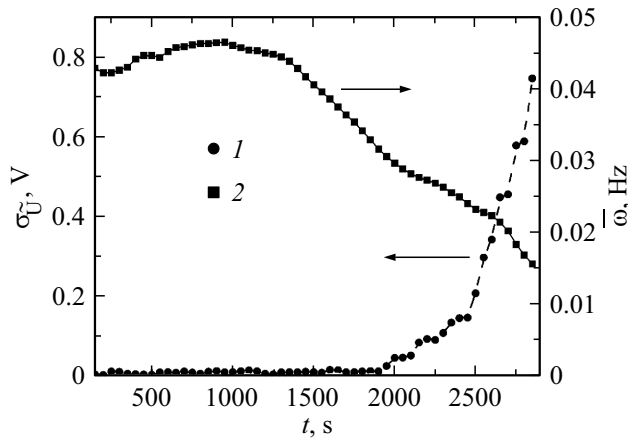


Рис. 2. Зависимости выборочного среднеквадратичного значения флуктуационной составляющей падения напряжения (1) и выборочной средней частоты флуктуаций (2) от времени при первом включении образца.

В условиях постоянства полного тока в ансамбле частиц может быть записано соотношение для вариаций параметров, характеризующих транспорт зарядов:

$$\delta I = 0 = \delta \left[N_{pc}(t)U(t) / \langle R_{pc}(t) \rangle \right] + \delta \left[C_{ef}(t) \{ dU(t)/dt \} \right]. \quad (2)$$

Рассмотрим (2) для интервалов времени ΔT , в которых изменениями интегральных характеристик слоя можно пренебречь: $\langle R_{pc}(t) \rangle \approx \text{const}$, $C_{ef}(t) \approx \text{const}$, $\overline{U(t)} = (1/T) \int_t^{t+T} U(t) dt \approx \text{const}$. Полагая, что флуктуации $U(t)$ обусловлены случайными изменениями числа каналов, получим

$$\delta N_{pc} / N_{pc} = -(1/U) [\delta U + (\langle R_{pc} \rangle C_{ef} / N_{pc}) \delta (dU/dt)]. \quad (3)$$

Параметр $\langle R_{pc} \rangle C_{ef} / N_{pc} = R_{ef} C_{ef}$ определяет характерное время τ переноса зарядов в ансамбле. Предположим, что τ коррелирует со средним временем флуктуаций $\tilde{U}(t)$: $\tau \approx 2\pi/\bar{\omega}$. В правой части (3) в квадратных скобках представлена сумма случайных величин: флуктуаций U и масштабированных параметром $R_{ef} C_{ef}$ флуктуаций dU/dt . Анализ выборочных экспериментальных данных позволил сделать вывод, что коэффициент корреляции Пирсона между δU и $\delta(dU/dt)$ мал; таким образом, сумму в правой части (3) рассматриваем как сумму статистически независимых величин. Введем параметр J , определяемый выборочными среднеквадратичными значениями флуктуаций U , dU/dt и средними по выборкам величинами $\bar{\omega}$:

$$J = (1/\bar{U}) \sqrt{\left(\sigma_{\tilde{U}}^2 + \{ (2\pi/\bar{\omega}) \sigma_{dU/dt} \}^2 \right)}. \quad (4)$$

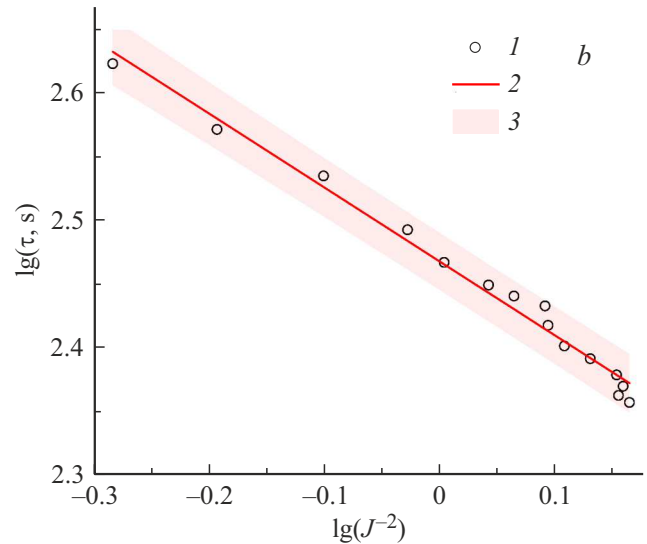
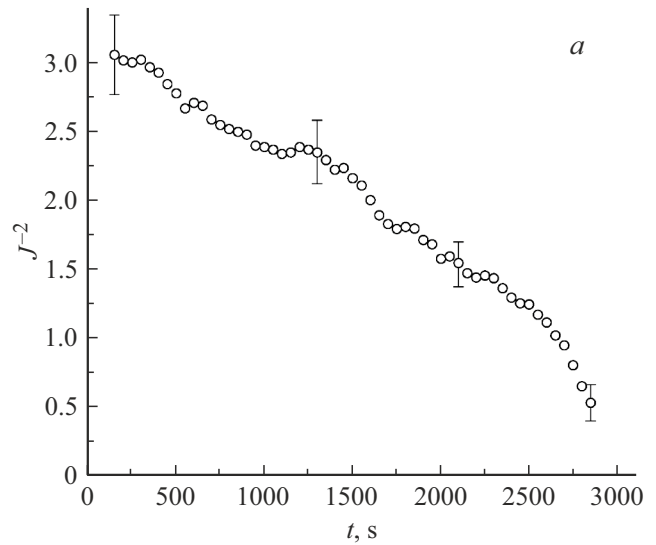


Рис. 3. *a* — восстановленные по экспериментальным данным выборочные значения параметра J^{-2} в зависимости от времени, иллюстрирующие приближение проводящей структуры к порогу протекания при $t > 2000$ s. Выборочно показанные доверительные интервалы соответствуют уровню значимости 0.95. *b* — иллюстрация близкого к степенному закону характера взаимосвязи между выборочными значениями J^{-2} и τ вблизи порога протекания (для $t > 2000$ s) (*1*), полученная с использованием процедуры Левенберга–Марквардта аппроксимирующая функция $\lg \tau = 2.468 - 0.581 \lg(J^{-2})$ (*2*) и поле доверительных интервалов для уровня значимости 0.95 (*3*).

Предполагая статистическую независимость каналов проводимости, запишем

$$\delta N_{pc} / N_{pc} \propto \sigma_{N_{pc}} / \langle N_{pc} \rangle \approx \langle N_{pc} \rangle^{-0.5},$$

где $\langle N_{pc} \rangle$ — среднее число активных каналов. Таким образом, $\langle N_{pc} \rangle \propto 1/J^2$. На рис. 3, *a* представлена восстановленная по экспериментальным данным зависимость $J^{-2}(t)$, демонстрирующая переход к порогу протекания в исследуемых образцах.

Поведение различных параметров вблизи порога должно описываться степенными зависимостями вида $(\Delta\rho)^\nu$, где $\Delta\rho$ — отстройка параметра от критического значения, а ν — критический показатель степени [9]. Поведение отношения двух параметров вблизи порога также предположительно характеризуется степенным законом с некоторым критическим показателем. Рис. 3, *b* иллюстрирует взаимосвязь между J^{-2} и τ , которая для стадии III с приемлемой точностью может быть представлена как $\tau \propto J^{-1.161}$. Этот результат согласуется с выводом теории протекания о степенной расходимости характерного размера перколяционных кластеров вблизи порога (см., например, [10]), поскольку τ определяется этим размером. Переход от режима „активной“ проводимости (малые изменения $U(t)$, стадия II) к „емкостной“ ($dU_w/dt \approx \text{const}$, стадия III) предположительно обусловлен обеднением коллектива подвижных носителей в образцах из-за их локализации на ловушках. Это приводит к росту числа заблокированных межчастичных узлов в каналах проводимости.

Отметим малую скорость релаксации коллектива подвижных носителей к исходному состоянию (до проведения эксперимента) при комнатной температуре (кривая 2 на рис. 1, *b*; близкое к чисто „емкостному“ поведение $dU/dt \approx \text{const}$, свидетельствующее об отсутствии развитой системы проводящих каналов в повторно испытываемом образце). Локализация подвижных носителей на ловушках в наночастицах анатаза оказывает влияние не только на проводимость в постоянном поле, как в рассматриваемом случае, но и на оптические характеристики изолированных наночастиц при импульсно-периодическом лазерном воздействии в полосе фундаментального поглощения [11], приводящем к переходу от „полупроводникового“ механизма взаимодействия излучения с частицами к „диэлектрическому“ механизму.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 22-29-00612).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [4] I.Y. Forero-Sandoval, A.P. Franco-Bacca, F. Cervantes-Álvarez, C.L. Gómez-Heredia, J.A. Ramírez-Rincón, J. Ordonez-Miranda, J.J. Alvarado-Gil, J. Appl. Phys., **131** (23), 230901 (2022). DOI: 10.1063/5.0091291
- [5] R.T. Sibatov, V.V. Uchaikin, J. Comput. Phys., **293**, 409 (2015). DOI: 10.1016/j.jcp.2015.01.022
- [6] L. Qu, M. Vörös, G.T. Zimanyi, Sci. Rep., **7**, 7071 (2017). DOI: 10.1038/s41598-017-06497-1
- [7] S. De, J. Coleman, MRS Bull., **36** (10), 774 (2011). DOI: 10.1557/mrs.2011.236
- [8] M.C.K. Sellers, E.G. Seebauer, Thin Solid Films, **519** (7), 2103 (2011). DOI: 10.1016/j.tsf.2010.10.071
- [9] М. Шредер, *Фракталы, хаос, степенные законы. Миниатюры из бесконечного рая* (НИЦ „Регулярная и хаотическая динамика“, Ижевск, 2001), с. 439–468. [M. Schroeder, *Fractals, chaos, power laws. Minutes from an infinite paradise* (W.H. Freeman and Company, N.Y., 1991), p. 346–370.
- [10] P. Grinchuk, Phys. Rev. E, **75** (4), 041118 (2007). DOI: 10.1103/PhysRevE.75.041118
- [11] D.A. Zimnyakov, S.A. Yuvchenko, S.S. Volchokov, Opt. Express, **26** (25), 32941 (2018). DOI: 10.1364/OE.26.032941