

03,11

## Импедансная спектроскопия и низкочастотный шум в тонких пленках углеродных квантовых точек

© Г.В. Ненашев, А.М. Иванов, П.А. Алешин, Р.С. Крюков, А.Н. Алешин<sup>†</sup>

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
С-Петербург, Россия

<sup>†</sup> E-mail: aleshin@transport.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 4 июня 2024 г.

В окончательной редакции 4 июня 2024 г.

Принята к публикации 6 июня 2024 г.

Представлены результаты исследований зависимостей тока от приложенного напряжения, низкочастотного шума и импедансных характеристик в тонких пленках на основе углеродных квантовых точек (УКТ, CQDs), полученных из L-лизина с использованием микроволновой техники, которая позволяет синтезировать УКТ со средним размером менее 10 nm. Результаты импедансной спектроскопии показывают, что графики Коула-Коула находятся в хорошем соответствии с моделью эквивалентной схемы и представляют собой последовательное сопротивление, рекомбинационное сопротивление и геометрическую емкость соответственно, которые возникают из-за накопления заряда, сопротивления переносу заряда и/или дополнительных межфазных электронных состояний. Рассмотрены механизмы протекания тока, формирования токового шума, возникновения дефектов. В исследуемом диапазоне частот ( $f \leq 8000$  Hz) наиболее четко проявляется шум  $1/f$ , связанный с колебаниями плотности носителей заряда. Обсуждается возможный механизм, ответственный за транспорт носителей заряда в УКТ-пленках. Полученные результаты позволяют прогнозировать свойства оптоэлектронных устройств на основе УКТ.

**Ключевые слова:** углеродные квантовые точки, импедансная спектроскопия, низкочастотный шум, электропроводность.

DOI: 10.61011/FTT.2024.07.58393.146

### 1. Введение

Углеродные квантовые точки (УКТ, CQDs) представляют собой наноразмерные частицы, обладающие уникальными физико-химическими свойствами, что делает их перспективными материалами для широкого спектра применений в биомедицине [1–3]. УКТ также активно исследуются для применения в области возобновляемых источников энергии, солнечных элементов и фотогальваники [4,5]. Более того, они перспективны для оптического и химического зондирования конкретных молекул или ионов [6], а также как системы доставки, способные инкапсулировать и избирательно доставлять терапевтические агенты в организм человека [7]. Первоначально открытые в начале 2000-х годов, УКТ привлекли значительное внимание благодаря своей низкой токсичности, высокой биосовместимости и многообразию методов синтеза. В отличие от традиционных полупроводниковых квантовых точек, углеродные аналоги могут быть изготовлены из доступных и экологически безопасных исходных материалов, таких как углеродные нанотрубки, графен и углеродные наночастицы. Стоит отметить, что в последнее время проводятся активные исследования оптических и электрических свойств УКТ и их композитов [8,9].

Исследование шумовых и импедансных характеристик пленок УКТ является важным направлением для пони-

хания их поведения в различных условиях эксплуатации и оптимизации их работы в реальных приложениях.

Шумовые характеристики дают представление о флуктуациях в электрических сигналах, которые могут возникать в результате различных физических процессов, таких как рекомбинация носителей заряда, поверхностные дефекты и взаимодействия с окружающей средой [10–13]. Измерение плотности низкочастотного токового шума предоставляет данные для определения характера частотного спектра в оптоэлектронных приборах, возможной локализации источников шума в исследуемых структурах [14]. Анализ этих характеристик позволяет выявить ключевые механизмы, влияющие на стабильность и надежность устройств на основе УКТ. Важно отметить, что шумовые характеристики пленок УКТ в настоящее время исследованы недостаточно.

Импедансные характеристики, в свою очередь, дают возможность исследовать динамические свойства УКТ, включая проводимость и емкостные эффекты. Изучение импеданса позволяет понять, как материалы ведут себя при различных частотах приложенного электрического поля, что особенно важно для разработки высокочастотных устройств и сенсоров. Импедансная спектроскопия (ИС), как метод анализа, предоставляет ценную информацию о процессах переноса заряда в материалах, что способствует совершенствованию их свойств для конкретных приложений.

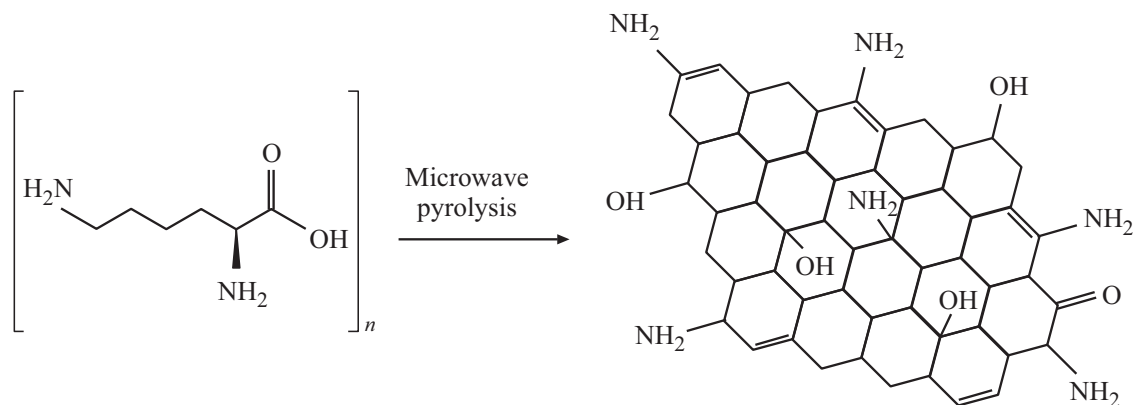


Рис. 1. Процесс образования УКТ из L-лизина при микроволновом пиролизе [16].

В данном исследовании представлен комплексный анализ шумовых и импедансных характеристик тонких пленок на основе углеродных квантовых точек, полученных из L-лизина с использованием микроволновой техники [15]. Обсуждается транспорт носителей, механизмы формирования шума. Результаты ИС показывают, что графики Коула-Коула находятся в хорошем соответствии с моделью эквивалентной схемы. Рассмотрены физические механизмы протекания тока, формирования токового шума, возникновения дефектов. Установлено, что в исследуемом диапазоне частот ( $f \leq 8000$  Hz) основным является фликкер-шум, связанный с колебаниями плотности носителей заряда (дырок и ионов) в пленках УКТ. Обсуждается механизм, ответственный за транспорт носителей заряда в УКТ-пленках.

## 2. Объекты и методы исследования

Углеродные наночастицы были синтезированы с использованием одностадийного метода микроволнового пиролиза, из прекурсора L-лизина (Sigma-Aldrich) в количестве 1 g L-лизин смешивали с 10 ml дистиллированной воды и перемешивали с помощью магнитной мешалки в течение 10 min для обеспечения полного растворения. Полученный раствор затем переносили в круглодонную колбу и помещали внутрь бытовой микроволновой печи, нагреваемой в течение 5 min при мощности 650 W. В ходе пиролиза раствор переходил из бесцветного в темно-коричневый, большая часть воды испарялась. После остывания продукта до комнатной температуры, в емкость вливали 10 ml воды, затем раствор фильтровали с помощью установки центрифуги-концентрактора (Vivaspin, Sartorius) с мембраной 300 kDa. Порошок углеродных наночастиц получали лиофилизацией при давлении 3 Pa и  $-50^\circ\text{C}$  в течение четырех дней.

На рис. 1 изображен химический процесс образования УКТ из L-лизина методом пиролиза в микроволновой печи.

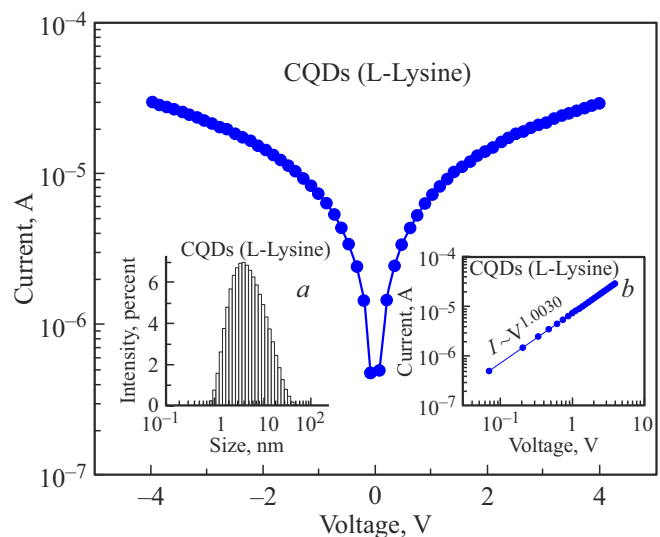


Рис. 2. ВАХ пленки УКТ на основе L-лизина. На вставках: а) распределение размеров УКТ на основе L-лизина; б) ВАХ той же пленки УКТ на основе L-лизина в lg – lg масштабе.

Размеры УКТ определяли с помощью анализатора Zetasizer Nano ZS (модель ZEN3600, Malvern Instruments, United Kingdom). Согласно полученным данным, средний размер частиц составил от 1 до 30 nm при максимуме распределения размеров в области значений 4 nm (распределение частиц УКТ по размерам показано на рис. 2, а)

Для исследования электронных свойств УКТ их наносили в виде пленок на стеклянные подложки с электродами из оксида индия и олова (ITO) (Sigma Aldrich). Расстояние между плоскими ITO электродами составляло 200  $\mu\text{m}$ , а их ширина — около 5 mm. Вольтамперные характеристики (ВАХ) образцов измерялись в планарной геометрии по двухзондовой схеме при комнатной температуре, в темноте с использованием автоматизированной измерительной установки на базе пикоамперметра Keithley 6487. Приложенное напряжение изменялось от

–4 до 4 V с переменным шагом. Контакты к электродам ПТО крепили серебряной проволокой с использованием углеродной пасты.

Комплекс измерений методом импедансной спектроскопии проводился в темноте с помощью измерителя импеданса Elins Z-500PX, в соответствии с методикой, описанной в нашей предыдущей работе [17]. Эксперименты проводились при прямом смещении от 0 до 1 V в диапазоне частот от 10 Hz до 0.5 MHz. Результаты, полученные при измерении ИС, обрабатывались с использованием лицензионного программного обеспечения Z-View. Для минимизации внешних помех, образцы были помещены в металлический изолированный бокс.

Измерения плотностей токового шума и флуктуаций напряжения были проведены в полосе частот 7.3 kHz и осуществлялись путем пропускания постоянного тока через пленку УКТ на основе L-лизина и фиксации флуктуаций напряжения на нагрузочном сопротивлении  $R = 100 \Omega$ . Спектральные и шумовые характеристики образцов измерялись с помощью полуавтоматической установки [17], на основе аналого-цифрового преобразователя STC-H246 Камертон с собственным уровнем шумов  $1 \mu V$ , при этом  $2 \cdot 10^6$  выборок с частотой дискретизации 16 kHz запоминались в компьютере. По данным выборкам спектр шума рассчитывался с использованием быстрого преобразования Фурье в четырех полосах равной ширины 17.6 Hz. Программа обработки записанных спектров вычисляла значения среднеквадратичного отклонения (root mean square—RMS) с центральными частотами 20, 70, 270 и 1000 Hz,  $RMS = [(v_1^2 + v_2^2 + \dots + v_n^2)/n]^{0.5}$ . Флуктуации тока короткого замыкания рассчитывались как  $\delta J = \delta J_{meas}(1 + R/r)$ , где  $\Delta J_{meas}$  — измеряемые флуктуации тока,  $r$  — сопротивление образца. На основе полученных данных строились спектральные зависимости плотности низкочастотного шума от протекающего тока и от частоты.

### 3. Результаты и обсуждение

На рис. 2 представлены ВАХ пленки УКТ на основе L-лизина, полученные при прямом и обратном смещении в темноте, а на вставках к рис. 2 показаны распределение размеров УКТ (a) и ВАХ той же пленки УКТ в lg – lg масштабе (b). Как видно из рис. 2, ВАХ носит омический характер, а ток в интервале напряжений от –4 до +4 V следует закону  $I \sim V^n$ , где  $n \sim 1$ .

Графики Коула-Коула, а также частотные зависимости действительной и мнимой части импеданса характеристики для пленки УКТ из L-лизина при приложении различного напряжения, измеренные в темноте, представлены на рис. 3, a, b и c.

Дугообразная форма графика Коула-Коула указывает на сложное импедансное поведение материала, что типично для материалов с гетерогенной проводимостью, к

которым относятся углеродные квантовые точки. Максимальная мнимая часть импеданса составляет  $4.7 \cdot 10^4 \Omega$  при  $f = 4.7 \cdot 10^4 \Omega$ , что свидетельствует о значительной емкостной составляющей в системе. Это может быть связано с наличием межфазных границ и зарядовых ловушек в структуре УКТ, что обусловлено их нанометровыми размерами.

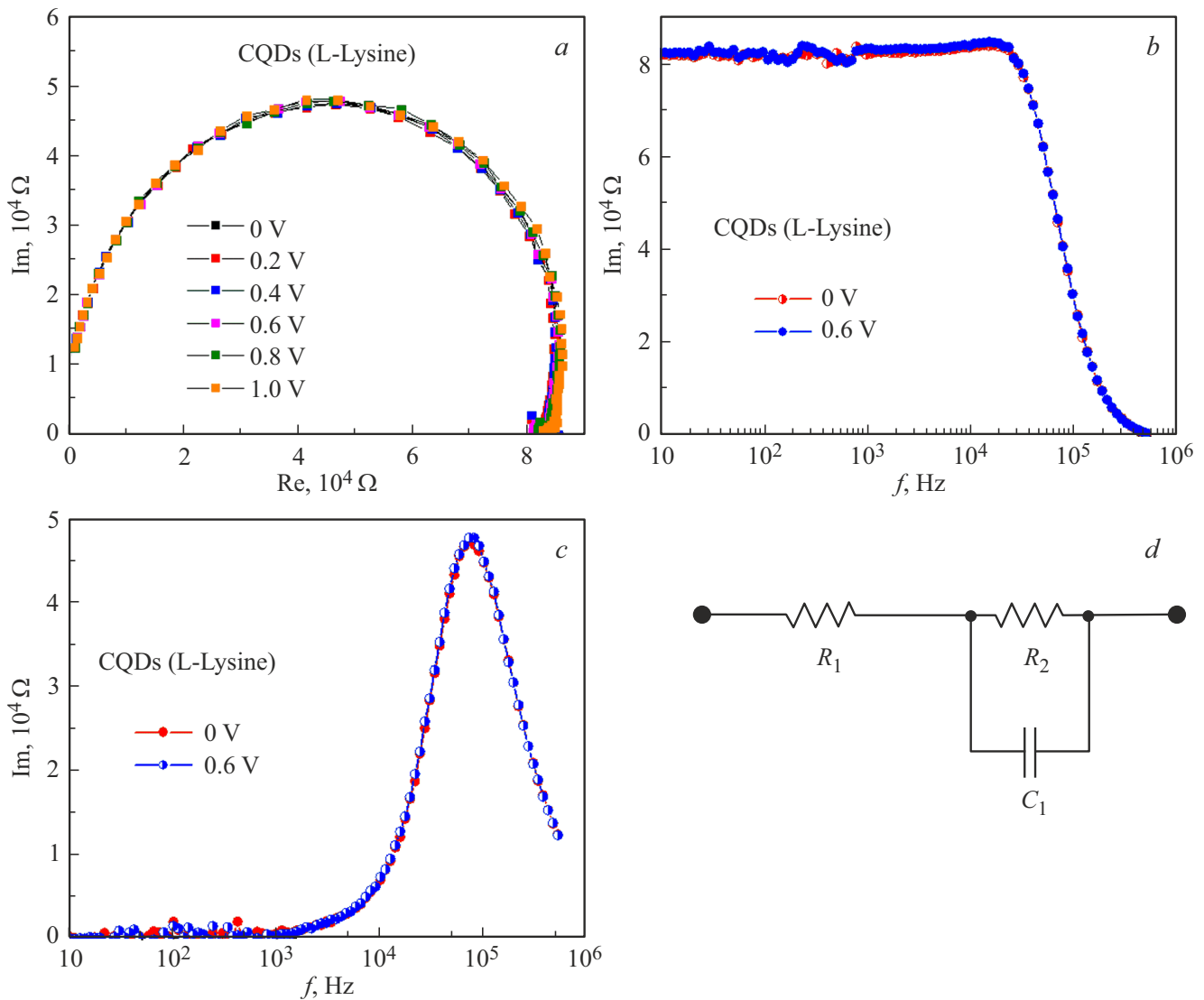
Отсутствие изменений в графике Коула-Коула при изменении смещения от 0 до 1 V с шагом 0.2 V указывает на высокую стабильность материала в электрическом поле. Это означает, что УКТ на основе L-лизина обладают стабильными электрохимическими свойствами и устойчивы к смещениям напряжения. Данный факт подчеркивает их потенциал для использования в электронных устройствах, работающих в различных условиях, таких как сенсоры и элементы памяти, а также использование в оптоэлектронных устройствах, таких как светодиоды и солнечные элементы.

Постоянное значение действительной части импеданса  $f < 5 \cdot 10^4$  Hz свидетельствует о доминировании резистивной компоненты в данном диапазоне частот. Это типично для материалов, где основное сопротивление обусловлено движением зарядов через материал, а емкостные эффекты проявляются при более высоких частотах. Экспоненциальное падение  $Re$  на высоких частотах указывает на доминирование емкостного поведения, что связано с уменьшением вклада резистивного компонента и возрастающей ролью емкостных эффектов. Это явление характерно для материалов, где переменный ток вызывает перестройку зарядовых состояний или поляризацию на межфазных границах.

Мнимая часть импеданса показывает нулевые значения на низких частотах, что подразумевает отсутствие значительных емкостных или индуктивных эффектов в этом диапазоне. Небольшой подъем в диапазоне от  $10^3$  до  $10^4$  Hz может свидетельствовать о начале поляризационных процессов. Резкий подъем и пик мнимой части импеданса до  $10^5$  Hz с максимальным значением  $4.8 \cdot 10^4 \Omega$  указывает на резонансные явления. Это может быть связано с резонансной поляризацией или индуктивными эффектами, что подтверждает наличие сложных межфазных взаимодействий в материале. Последующее снижение  $Im$  при частотах выше  $10^5$  Hz до  $10^4 \Omega$  при  $5 \cdot 10^5$  Hz отражает уменьшение индуктивного компонента и стабилизацию системы.

Графики Коула-Коула находятся в хорошем соответствии с моделью эквивалентной схемы (рис. 3, d) и представляют собой последовательное сопротивление, рекомбинационное сопротивление и геометрическую емкость соответственно, которые возникают из-за накопления заряда, сопротивления переносу заряда и/или дополнительных межфазных электронных состояний.

Частотные зависимости плотности токового шума пленки УКТ из L-лизина при комнатной температуре для различных токов приведены на рис. 4. Как видно из рис. 4, зависимости близки к  $S_1 \propto 1/f^\alpha$  ( $1 \leq \alpha \leq 1.4$ ) шуму.



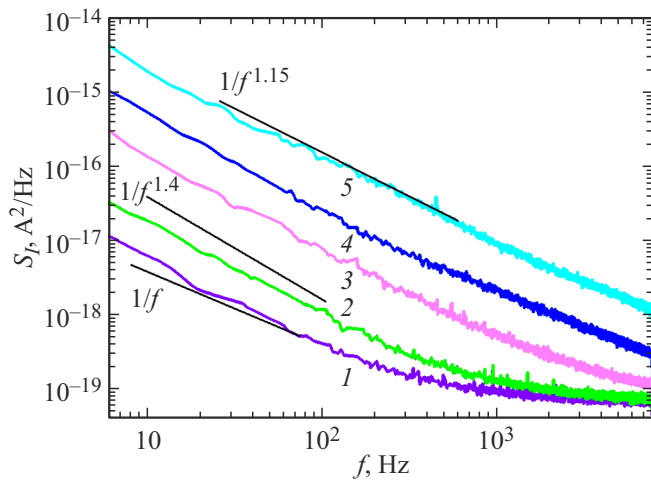
**Рис. 3.** а) Импеданс характеристики пленки УКТ на основе L-лизина при приложении различного напряжения; б) частотные зависимости действительной и мнимой частей; в) импеданс характеристики пленки УКТ на основе L-лизина; г) эквивалентная схема образца пленки УКТ на основе L-лизина.

На рис. 5,а приведены зависимости спектральной плотности низкочастотного токового шума от тока при комнатной температуре для четырех частот анализа. Для частот 20 и 70 Hz плотность токового шума  $S_I \propto I^{1.5}$ . Но для частот 270 и 1000 Hz скорость нарастания плотности токового шума достигает  $S_I \leq I^{2.5}$ . Отклонение характеристики плотности токового шума от идеальной зависимости соотношения Хоуге  $S_I(I)/I^2 = (\alpha/N)/f$ , говорит о том, что флуктуации сопротивления пленки не являются единственным источником шума. Дополнительный вклад может вносить миграция ионов [13]. Накопление ионов на границах зерен или глобул формирует неоднородности в распределении поля и способствует формированию шума [12].

Неповторяемость ВАХ, наличие участков резкого возрастания плотности шума  $S_I \propto I^{2.5}$  (рис. 5, а) для частот

270 и 1000 Hz, позволяет предположить возникновение дефектов при протекании тока, скорее метастабильной природы, формирующих шум, связанный с их перезарядкой. Более выражено это проявляется на рис. 5, б — плотности флуктуаций напряжения от тока, где  $S_U \propto I^{3.0}$  и даже  $S_U \propto I^{4.0}$  на отдельных участках токовой зависимости. При  $I > 20 \mu A$  такая особенность наблюдается для всех частот измерения 20, 70, 270 и 1000 Hz.

На частотных зависимостях (рис. 4)  $S_I \propto 1/f^\alpha$  ( $1 \leq \alpha \leq 1.4$ ) и это хорошо соответствует шуму  $1/f$  или фликкер-шуму. На рис. 4 фактически не проявляются белый дробовой шум или тепловой шум независимый от частоты в диапазоне частот измерения. При  $f > 1000$  Hz и токах  $\leq 2.0 \mu A$  выполаживание плотности низкочастотного шума происходит на уровне собственных шу-



**Рис. 4.** Частотные зависимости плотности токового шума пленки УКТ на основе L-лизина при комнатной температуре при различных токах, ток  $I$ ,  $\mu\text{A}$ : 1 — 1.2; 2 — 2; 3 — 7; 4 — 16.8; 5 — 39.2.

мов аналого-цифрового преобразователя, измеряющего сигнал.

Можно считать, что фликкер-шум в пленке УКТ связан с колебаниями плотности носителей заряда (дырок и ионов) [18], т.к. эти изменения, возможно, обусловлены меняющейся плотностью носителей по механизму захвата — высвобождения [11]. Зависимость плотности токового шума  $S_I \propto I^{1.5}$  предполагает конкуренцию между рекомбинационным шумом ( $S_I \propto I$ ) и шумом, связанным с туннелированием носителей заряда с помощью ловушек ( $S_I \propto I^2$ ) [19] и примесных состояний [16] в запрещенной зоне посредством прыжковой проводимости [20], а также между проводящими кластерами внутри менее проводящей матрицы [16]. Т.о. в исследуемом

диапазоне частот ( $f \leq 8000 \text{ Hz}$ ) основным является фликкер-шум. Полученные результаты позволяют прогнозировать свойства оптоэлектронных устройств на основе УКТ.

#### 4. Заключение

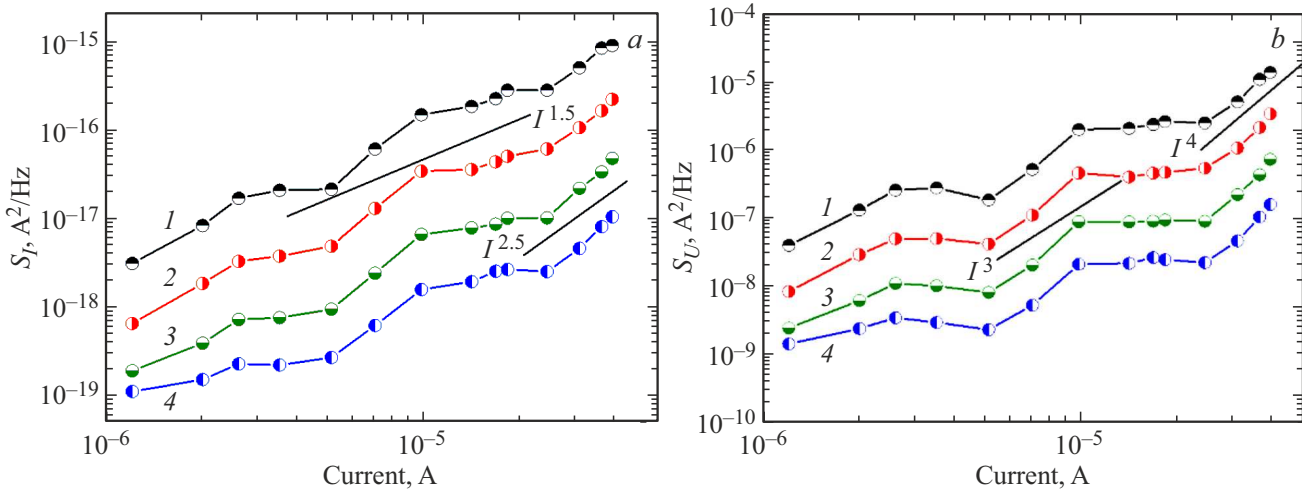
Исследованы зависимости тока от приложенного напряжения, низкочастотного шума и импедансные характеристики тонких пленок на основе УКТ, полученных из L-лизина с использованием микроволновой техники, со средним размером менее 10 nm. Результаты импедансной спектроскопии показывают, что графики Коула-Коула находятся в хорошем соответствии с моделью эквивалентной схемы и представляет собой последовательное сопротивление, рекомбинационное сопротивление и геометрическую емкость соответственно, которые возникают из-за накопления заряда, сопротивления переносу заряда и/или дополнительных межфазных электронных состояний. Рассмотрены физические механизмы протекания тока, формирования токового шума, возникновения дефектов. В исследуемом диапазоне частот ( $f \leq 8000 \text{ Hz}$ ) наиболее четко проявляется шум  $1/f$ , связанный с колебаниями плотности носителей заряда.

#### Благодарности

Авторы благодарны М.С. Истоминой и А.В. Ключкову за помощь в синтезе УКТ на основе L-лизина и в налаживании установки по измерению шумовых характеристик, соответственно.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.



**Рис. 5.** а) Зависимость плотности низкочастотного токового шума от тока для пленки УКТ на основе L-лизина при различных частотах,  $f$ , Hz: 1 — 20; 2 — 70; 3 — 270; 4 — 1000. б) Зависимость плотности флуктуации напряжения от тока для пленки УКТ на основе L-лизина при различных частотах,  $f$ , Hz: 1 — 20; 2 — 70; 3 — 270; 4 — 1000.

## Список литературы

- [1] X. Xu, R. Ray, Y. Gu, H.J. Ploehn, L. Gearheart, K. Raker, W.A. Scrivens. *J. Am. Chem.* **126**, 40, 12736 (2004).
- [2] T. Yuan, T. Meng, P. He, Y. Shi, Y. Li, X. Li, L. Fan, S. Yang. *J. Mater. Chem. C* **7**, 6820 (2019).
- [3] A.R. Nallayagari, E. Sgreccia, R. Pizzoferrato, M. Cabibbo, S. Kaciulis, E. Bolli, L. Pasquini, P. Knauth, M.L. Di Vona. *J. Nanostruct. Chem.* **12**, 565 (2022).
- [4] A. Kim, J.K. Dash, P. Kumar, R. Patel. *A.C.S. Appl., Electron. Mater.* **4**, 1, 27 (2022).
- [5] B. Vercelli. *Coatings* **11**, 232 (2021).
- [6] N.A.A. Nazri, N.H. Azeman, Y. Luo, A.A.A. Bakar. *Opt. Laser Technol.* **139**, 106928 (2021).
- [7] P. Devi, S. Saini, K.H. Kim. *Biosens. Bioelectron.* **141**, 111158 (2019).
- [8] A. Badawi, S.S. Alharthi, N.Y. Mostafa, M.G. Althobaiti, T. Altalhi. *Appl. Phys.* **125**, 858 (2019).
- [9] G.V. Nenashev, M.S. Istomina, I.P. Shcherbakov, A.V. Shvidchenko, V.N. Petrov, A.N. Aleshin. *Phys. Solid State* **63**, 1276 (2021).
- [10] G. Landi, S. Pagano, H.C. Neitzert, C. Mauro, C. Barone. *Energies* **16**, 1296 (2023).
- [11] C. Barone, F. Lang, C. Mauro, G. Landi, J. Rappich, N.H. Nickel, B. Rech, S. Pagano, H.C. Neitzert. *Sci. Rep.* **6**:34675.
- [12] V. Venugopalan, R. Sorrentino, P. Topolovsek, D. Nava, S. Neutzner, G. Ferrari, A. Petrozza, M. Caironi. *Chem.* **5**, 868 (2019).
- [13] V.K. Sangwan, M. Zhu, S. Clark, K.A. Luck, T. J. Marks, M.G. Kanatzidis, M.C. Hersam. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11**, 14166 (2019).
- [14] J. Glemža, J. Matukas, S. Pralgauskaitė, V. Palenskis, Lith. *J. Phys.* **58**, 194 (2018).
- [15] Y. Choi, N. Thongsai, A. Chae, S. Jo, E.B. Kang, P. Paoprasert, S.Y. Park, I. In. *J. Ind. Eng. Chem.* **47**, 329 (2017).
- [16] G.V. Nenashev, R.S. Kryukov, M.S. Istomina, P.A. Aleshin, I.P. Shcherbakov, V.N. Petrov, V.A. Moshnikov, A.N. Aleshin, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **34**, 31, 2114 (2023).
- [17] A.M. Ivanov, G.V. Nenashev, A.N. Aleshin. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **33**, 21666 (2022).
- [18] D. Cho, T. Hwang, D.-G. Choa, B.W. Park, S. Hong. *Nano Energy* **43**, 29 (2018).
- [19] L. Li, Y. Shen, J.C. Campbell. *Solar Energy Mater. Solar Cells* **130**, 151 (2014).
- [20] A.M. El'Mahalawy, M.M. Abdrabou, S.A. Mansour, F.M. Ali. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **34**, 2313 (2023).

Редактор К.В. Емцев