

Электронный научный журнал "Математическое моделирование, компьютерный и натурный эксперимент в естественных науках" <http://mathmod.esrae.ru/>

URL статьи: mathmod.esrae.ru/55-228

Ссылка для цитирования этой статьи:

Славнецков И.О., Кочкуров Л.А., Зимняков Д.А. Исследование механизмов деградации проводимости слоя наночастиц анатаза при длительном воздействии постоянного электрического поля // Математическое моделирование, компьютерный и натурный эксперимент в естественных науках. 2026. №1

УДК 537.311.322

DOI:10.24412/2541-9269-2026-1-18-25

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ ДЕГРАДАЦИИ ПРОВОДИМОСТИ СЛОЯ НАНОЧАСТИЦ АНАТАЗА ПРИ ДЛИТЕЛЬНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ ПОСТОЯННОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ

Славнецков И.О.¹, Кочкуров Л.А.², Зимняков Д.А.³

¹Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.,
Россия, Саратов, slawnetzkov@yandex.ru

²Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.,
Россия, Саратов, lkochkurov@gmail.com

³ Саратовский государственный технический университет имени Гагарина
Ю.А.; ИПТМУ РАН, Россия, Саратов, zimnykov@mail.ru

STUDY OF CONDUCTIVITY DEGRADATION MECHANISMS IN ANATASE NANOPARTICLE LAYERS UNDER LONG-TERM EXPOSURE TO A CONSTANT ELECTRIC FIELD

Slavnetskov I.O.¹, Kochkurov L.A.², Zimnyakov D.A.³

¹Yuri Gagarin State Technical University of Saratov, Russia, Saratov,
slawnetzkov@yandex.ru

²Yuri Gagarin State Technical University of Saratov, Russia, Saratov,
lkochkurov@gmail.com

³ Yuri Gagarin State Technical University of Saratov; IPMC RAS, Russia, Saratov,
zimnykov@mail.ru

Аннотация. Исследована зависимость сопротивления слоя наночастиц анатаза от времени при воздействии постоянного электрического поля. Слой наночастиц рассматривается как проводящая среда, в которой электроны проводимости дрейфуют под воздействием разности потенциалов по каналам проводимости по аналогии с явлением перколяции. Эксперимент многократно циклически повторялся с одним и тем же образцом для получения полной статистики обеднения слоя носителями заряда. Выдвинуто предположение о воздействии эффекта Пула-Френкеля на проводимость слоя. Рассмотрены механизмы переноса заряда в зависимости от режима деградации проводимости. На основе обобщённых данных заложена основа для математической модели поведения сопротивления слоя наночастиц и дальнейших исследований.

Ключевые слова: анатаз, низкоразмерные полупроводниковые структуры, деградация омической проводимости, эффект Пула-Френкеля, фликкер-шум, прыжковая проводимость

Abstract. The time-dependent resistance of an anatase nanoparticle layer under a constant electric field is investigated. The nanoparticle layer is considered as a conducting medium, where conduction electrons drift under the applied potential difference through conduction channels, analogous to a percolation phenomenon. The experiment was repeatedly cycled with the same sample to obtain comprehensive statistics on the depletion of charge carriers in the layer. A hypothesis is proposed regarding the influence of the Poole-Frenkel effect on the layer's conductivity. Charge transport mechanisms are analyzed in relation to different stages of conductivity degradation. Based on the generalized data, a foundation is laid for a mathematical model of the nanoparticle layer's resistance behavior and for further research.

Keywords: anatase, low-dimensional semiconductor structures, ohmic conductivity degradation, Poole-Frenkel effect, flicker noise (1/f noise), hopping conductivity

Ввиду повсеместного использования свойства классических полупроводников широко и всесторонне исследованы, и результаты этих исследований находят применение во всех сферах развития электроники. Однако в технологической гонке человечество достигло пределов возможностей классических материалов и для удовлетворения растущих потребностей необходимы качественно новые решения. Одним из перспективных направлений является внедрение широкозонных полупроводников на основе оксидов металлов с непрямым межзонным переходом. Такие материалы могут быть использованы как материальные платформы для создания устройств фотоники [1-3], газовой [1-3] и биосенсорики [4], а также для производства фотодетекторов [5,6] и солнечных ячеек применительно к энергетике [7,8]. При этом электрофизические свойства таких материалов в нанофазе заметно отличаются от свойств объёмной фазы [9] и исследованы недостаточно.

В данной работе рассмотрена динамика деградации проводимости слоя наночастиц анатаза, который представляет собой широкозонный (3.2 эВ) полупроводник n-типа - полиморфную модификацию диоксида титана (TiO_2) [10]. В сравнении с другими модификациями анатаз обладает наибольшей фотокаталитической активностью [11], высокой термической и химической стабильностью [12], а также выраженным хеморезистивным откликом при адсорбции молекул газа [13]. Благодаря своим свойствам анатаз находит применение в качестве основы сенсорных элементов в датчиках газа и фотоэлектрохимических ячеек солнечных батарей [13-16].

Проводимость нанофазы значительно отличается за счёт влияния квантово-размерных эффектов на механизм переноса заряда. Помимо кислородных вакансий и дефектов кристаллической структуры дополнительным потенциальным барьером, влияющим на проводимость, являются границы зёрен [17]. Перенос заряда через слой можно рассматривать как дрейф электрона по каналу проводимости между барьерами.

Предполагается, что под воздействием постоянного электрического поля постепенно необратимо блокируются за счёт локализации электронов на глубоких ловушках, что приводит к значительному уменьшению проводимости слоя. Данные предположения выдвинуты на основе работы [18].

В ней также предложена экспериментальная методика для исследования динамики деградации проводимости при длительном воздействии постоянного электрического поля, которая также используется в данной работе. Исследование проводилось с использованием порошка полидисперсных сферических наночастиц анатаза (Sigma Aldrich Inc., Burlington, MA, USA) со средним радиусом частицы $r \leq 25$ нм. Слой частиц формировался на проводящей подложке методом осаждения из водной суспензии объёмом 19 мкл с концентрацией частиц анатаза $n = 5000$ мкг/мл. Подложка представляет собой стеклянную пластину с нанесённой поверх системой алюминиевых встречно-штыревых электродов с межэлектродным расстоянием $d = 150$ мкм при ширине электрода $d' = 400$ мкм. При высыхании суспензии на подложке формируется сплошной слой наночастиц (рис. 1) с возрастающей к границам пятна плотностью частиц, обусловленной эффектами поверхностного натяжения (эффект «кофейного кольца»). Площадь осаждённых частиц после высыхания составила $S = 28,5$ мм². Стоит отметить, что значительная часть частиц лежит поверх электродов, из-за чего можно утверждать, что эта часть слоя не взаимодействует с полем и не участвует в измерении.

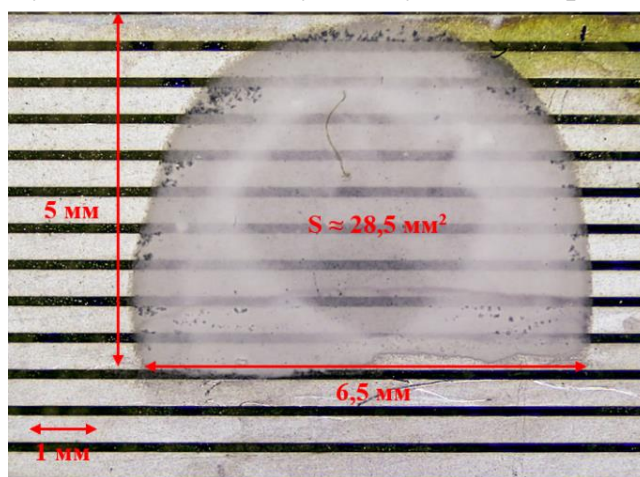


Рис. 1. Образец наночастиц анатаза на проводящей подложке

В свою очередь, подложка с образцом подключена к цифровому тераомметру ТЕТРОН М-13, который помимо регистрации сопротивления слоя обеспечивает постоянную разницу потенциалов между электродами $U = 5$ В. Значения сопротивления сохраняются в реальном времени в лог-файл на подключённом к тераомметру компьютере (рис. 2).

Для получения более полной статистики изменения проводимости образца эксперименты циклически повторялись при одинаковом значении постоянного напряжения на протяжении длительного времени до почти полного обеднения слоя и перехода образца из полупроводникового состояния фактически в режим изолятора. Среднее время одного эксперимента от 7 до 9 часов. Время

релаксации между двумя последовательными экспериментами в среднем составляло от 12 до 36 часов. На протяжении всех экспериментов поддерживались постоянные значения влажности и температуры (30% и 25°C соответственно). Образец размещался в светонепроницаемом контейнере во избежание фотоиндуцированной рекомбинации зарядов.

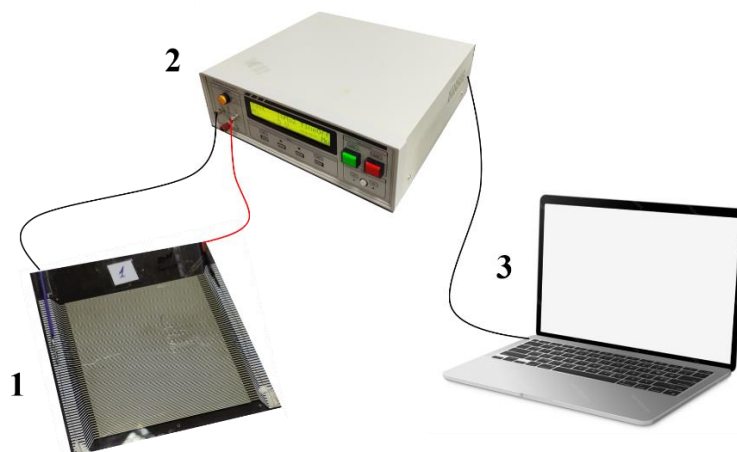


Рис. 2. Схема эксперимента. 1 – проводящая подложка с образцом, 2 – цифровой тераомметр Тетрон М13, 3 – компьютер с терминалом приёма и записи данных

На рисунке 3а представлен набор характерных кривых для всех циклов запуска с указанием примерного времени релаксации между двумя последовательными экспериментами. Наблюдается устойчивый рост сопротивления при выходе образца на квазистационарный режим при каждом новом запуске. Зависимости сопротивления $R(t)$ показывают демонстрацию характерного для перколяционных систем поведения, в соответствии с предположениями, выдвинутыми в [18]. Полученные зависимости можно так же разделить по преобладающему механизму проводимости на три характерных области, однако с некоторыми локальными отклонениями.

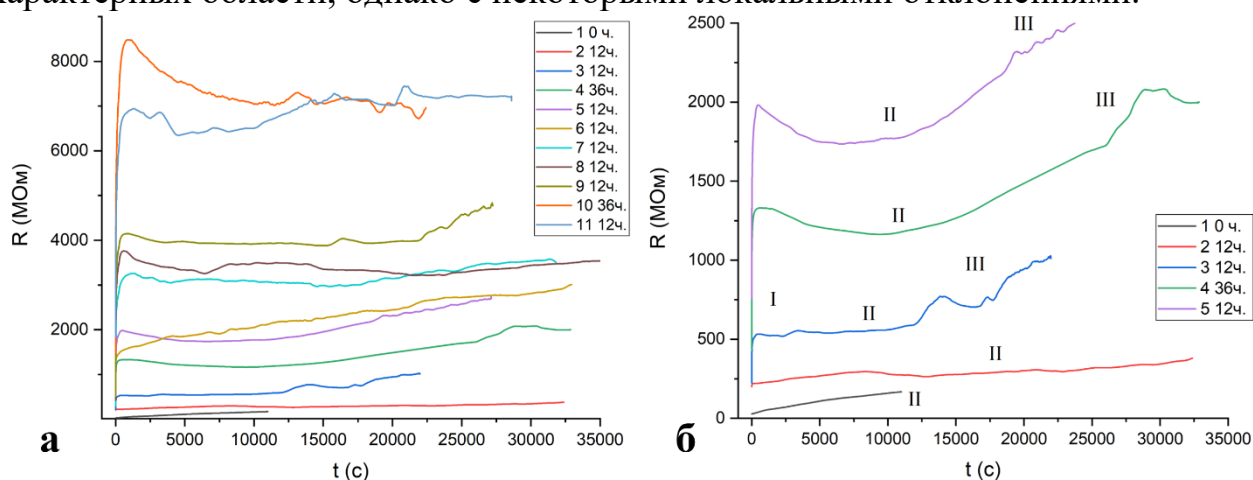


Рис. 3. а – кривые $\bar{R}(t)$ для всех циклов эксперимента, расположенные на одном графике с указанием примерного времени релаксации после окончания предыдущего цикла. б – график с отдельно вынесенными кривыми первых пяти запусков и отмеченными характерными областями режимов деградации проводимости. Стадия I для первых двух запусков занимает слишком короткое время (единицы секунд) и не видна в данном масштабе. Стадия III в первых двух экспериментах не была достигнута.

Для всех кривых можно выделить стадию I – резкий кратковременный нелинейный рост сопротивления в течение нескольких секунд. Такой рост объясняется быстрым стохастическим лавинообразным формированием каналов проводимости через слой наночастиц. На стадии II происходит медленный квазистационарный рост сопротивления с характерными временами $t \sim 10^4$ с. Однако, по сравнению с [18] здесь наблюдаются значительные отклонения при переходе к режиму линейной деградации проводимости. На рисунке 3б отдельно вынесены первые пять циклов. Для экспериментов 4 и 5 отчётливо заметна частичное восстановление проводимости при переходе из стадии I в II. Этот эффект так же можно заметить и на кривых более поздних запусков, однако в работе [18]. Можно предположить, что отличия обусловлены двумя факторами: значительно большей по сравнению с [18] концентрацией частиц в объёме суспензии и разницей в режимах протекания тока, так как в [18] был использован источник постоянного тока. Постоянное электрическое поле, созданное между электродами, за счёт конфигурации системы достигает большой напряжённости, порядка $1,25 \cdot 10^3$ В/м. Это позволяет предположить, что частичная рекомбинация зарядов в слое частиц может быть вызвана влиянием эффекта Пула-Френкеля. Переход к III стадии характеризуется нелинейным ростом сопротивления, вызванным лавинообразным блокированием каналов проводимости, сопровождающихся локализацией электронов проводимости на глубоких ловушках. Но и здесь процесс оста прерывается частичной релаксацией сопротивления, что так же можно объяснить ранее приведёнными причинами.

Стоит отметить, что на рисунке 3 приведены сглаженные методом смежного усреднения зависимости сопротивления от времени $\bar{R}(t)$. В исходном сигнале присутствует сильная шумовая составляющая. Вычтя трендовую линию $\bar{R}(t)$ из исходного сигнала $R(t)$ получим флуктуационную составляющую сигнала $R_f(t)$. Для примера на рисунке 4 представлены флуктуационная и трендовая составляющие для седьмого цикла. Наличие флуктуаций проводимости объясняется высокой степенью стохастичности системы. При осаждении частичны случайным образом формируют неоднородный проводящий слой с переменной плотностью, в котором в течение I стадии роста сопротивления случайным образом формируются перколяционные каналы, представляющие собой цепочки частиц, разделённые потенциальными барьерами на границах зёрен. Такая структура предполагает преобладание прыжкового механизма проводимости, который сам по себе носит вероятностный характер. На стадии II происходит постепенное блокирование каналов. Флуктуации проводимости на данном этапе можно характеризовать как классический фликкер-шум (1/f-шум), характерный для систем со множеством медленно меняющихся ловушек и состояний. Шум на этом этапе характеризует квазистационарную динамику проводимости. Переход к лавинообразному разрушению перколяционной сети сопровождается резким

изменением интенсивности флуктуаций, что свидетельствует о переходе системы в нестационарное состояние.

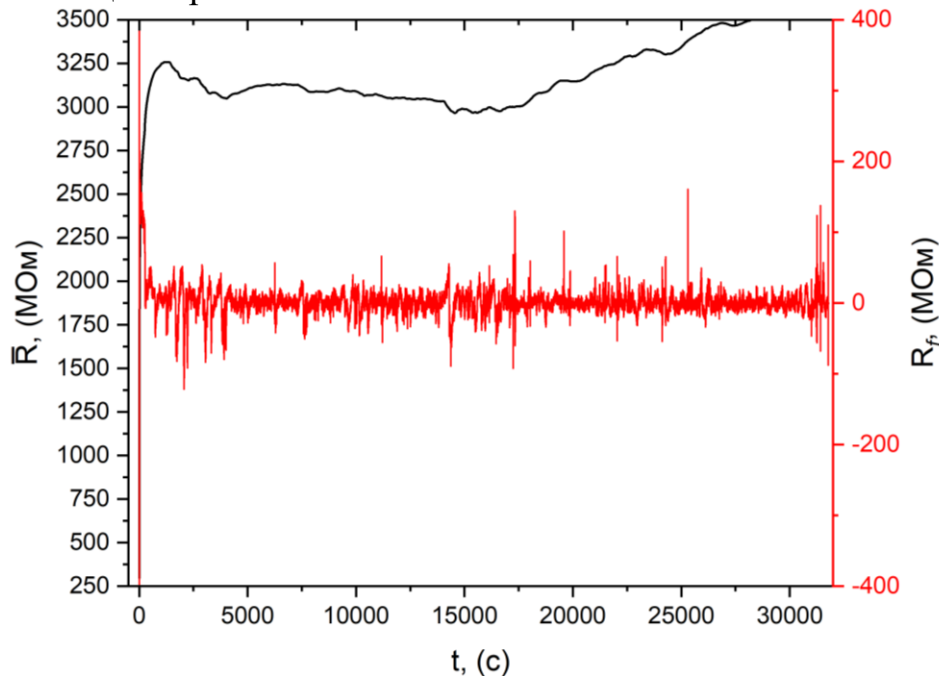


Рис. 4. График трендовой $\bar{R}(t)$ и флуктуационной $R_f(t)$ составляющей регистрируемого сигнала для седьмого цикла эксперимента.

На рисунке 5 расположены кривые всех циклов эксперимента с учётом точного времени релаксации между ними в логарифмических координатах. Отчётливо заметна степенная зависимость возрастания сопротивления слоя с течением времени.

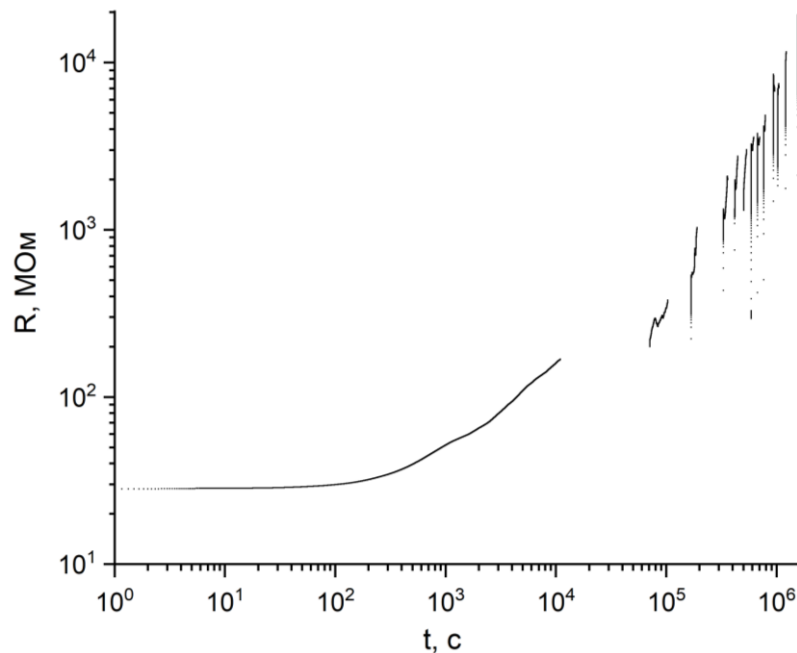


Рис. 5. Сводный график общего роста сопротивления с учётом времени релаксации между экспериментами в логарифмических координатах

С определённой долей допущений можно сказать, что сопротивление образца возрастает с течением времени по кубическому закону: $R \sim t^3$

Однако установление точных параметров этой зависимости и дальнейшее построение математической модели деградации проводимости слоя наночастиц анатаза требует дополнительных экспериментов и анализа. Результаты этих исследований могут найти применение не только для развития фундаментального понимания механизмов переноса заряда в наноразмерных стохастических полупроводниковых системах, но также могут быть использованы в материаловедении, при разработке сенсорных элементов с управляемым сопротивлением, а также позволить устройства фотоники с управляемыми электрофизическими параметрами.

Литература

1. Pearton S. J., Norton D. P., Ren F. The promise and perils of wide-bandgap semiconductor nanowires for sensing, electronic, and photonic applications // *Small*. – 2007. – Vol. 3, вып. 7. – P. 1144–1150.
2. Feiyu D., Wang Y. Transition metal oxide nanostructures: Premeditated fabrication and applications in electronic and photonic devices // *Journal of Materials Science*. – 2018. – Vol. 53. – P. 4334–4359.
3. Witkiewicz Z., Jasek K., Grabka M. Semiconductor gas sensors for detecting chemical warfare agents and their simulants // *Sensors*. – 2023. – Vol. 23, no. 7. – Art. 3272.
4. Ali A., Srivastava S., Solanki P. R., Agrawal V., John R., Malhotra B. D. Nanostructured anatase-titanium dioxide based platform for application to microfluidics cholesterol biosensor // *Applied Physics Letters*. – 2012. – Vol. 101, no. 8.
5. Li Z., Yan T., Fang X. Low-dimensional wide-bandgap semiconductors for UV photodetectors // *Nature Reviews Materials*. – 2023. – Vol. 8, № 9. – P. 587–603.
6. Zou Y., Zhang Y., Hu Y., Gu H. Ultraviolet detectors based on wide bandgap semiconductor nanowire: A review // *Sensors*. – 2018. – Vol. 18, № 7. – Art. 2072.
7. Odobel F., Pellegrin Y. Recent advances in the sensitization of wide-band-gap nanostructured p-type semiconductors. Photovoltaic and photocatalytic applications // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2013. – Vol. 4, № 15. – P. 2551–2564.
8. Sahu A., Tripathi A. K., Sinha S. Nanostructured zinc titanate wide band gap semiconductor as a photoelectrode material for quantum dot sensitized solar cells // *Solar Energy*. – 2018. – Vol. 163. – P. 338–346.
9. Poncé S., Li W., Reichardt S., Giustino F. First-principles calculations of charge carrier mobility and conductivity in bulk semiconductors and two-dimensional materials // *Reports on Progress in Physics*. – 2020. – Vol. 83, № 3. – Art. 036501.
10. Liu Z., Hong L., Guo B. Physicochemical and electrochemical characterization of anatase titanium dioxide nanoparticles // *Journal of Power Sources*. – 2005. – Vol. 143, № 1-2. – P. 231–235.
11. Mattioli G., Filippone F., Alippi P., Amore Bonapasta A. Photocatalytic and photovoltaic properties of TiO₂ nanoparticles investigated by ab initio simulations

-
- // The Journal of Physical Chemistry C. – 2014. – Vol. 118, № 51. – P. 29928–29942.
12. Howard C. J., Sabine T. M., Dickson F. Structural and thermal parameters for rutile and anatase // *Acta Crystallographica. Section B, Structural Science.* – 1991. – Vol. B47, № 4. – P. 462–468.
13. Tang H., Prasad K., Sanjinès R., Lévy F. TiO₂ anatase thin films as gas sensors // *Sensors and Actuators B: Chemical.* – 1995. – Vol. 26, № 1-3. – P. 71–75.
14. Zakrzewska K., Radecka M. TiO₂-based nanomaterials for gas sensing—influence of anatase and rutile contributions // *Nanoscale Research Letters.* – 2017. – Vol. 12, Art. 89.
15. Etgar L., Zhang W., Gabriel S., Hickey S. G. [et al.] High efficiency quantum dot heterojunction solar cell using anatase (001) TiO₂ nanosheets // *Advanced Materials.* – 2012. – Vol. 24, № 16. – P. 2202–2206.
16. Park N. G., Van de Lagemaat J., Frank A. J. Comparison of dye-sensitized rutile- and anatase-based TiO₂ solar cells // *The Journal of Physical Chemistry B.* – 2000. – Vol. 104, № 38. – P. 8989–8994.
17. Jose J., Khadar M. A. Role of grain boundaries on the electrical conductivity of nanophase zinc oxide // *Materials Science and Engineering: A.* – 2001. – Vol. 304–306. – P. 810–813.
18. Zimnyakov D. A., Volchkov S. S., Vasilkov M. Y. [и др.] Semiconductor-to-Insulator Transition in Inter-Electrode Bridge-like Ensembles of Anatase Nanoparticles under a Long-Term Action of the Direct Current // *Nanomaterials.* – 2023. – Vol. 13, no. 9. – Art. 1490.