



НАНОТЕХНОЛОГИИ, НАНОМАТЕРИАЛЫ И МЕТАМАТЕРИАЛЫ

Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Физика. 2024. Т. 24, вып. 1. С. 41–51
Izvestiya of Saratov University. Physics, 2024, vol. 24, iss. 1, pp. 41–51
<https://fizika.sgu.ru> <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2024-24-1-41-51>, EDN: AUQNBD

Научная статья
УДК 537.311.322

Деградация проводимости низкоразмерных наноструктурированных полупроводниковых слоев при длительном протекании постоянного тока

Л. А. Кочкуров¹✉, С. С. Волчков¹, М. Ю. Васильков¹, И. А. Плугин¹,
А. А. Климова¹, Д. А. Зимняков^{1,2}

¹Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А., Россия, 410054, г. Саратов, ул. Политехническая, д. 77

²Институт проблем точной механики и управления РАН, Россия, 410028, г. Саратов, ул. Рабочая, д. 24

Кочкуров Леонид Алексеевич, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры «Информационная безопасность автоматизированных систем», lkochkurov@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-3360-8878>

Волчков Сергей Сергеевич, кандидат физико-математических наук, младший научный сотрудник лаборатории акустооптоэлектроники и молекулярной спектроскопии, volchkov93@bk.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3928-8836>

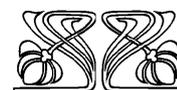
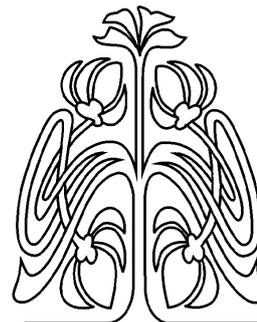
Васильков Михаил Юрьевич, кандидат технических наук, младший научный сотрудник лаборатории акустооптоэлектроники и молекулярной спектроскопии, vasilk.mikhail@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1579-1194>

Плугин Илья Анатольевич, кандидат технических наук, младший научный сотрудник лаборатории акустооптоэлектроники и молекулярной спектроскопии, ilyaplygin@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1066-1596>

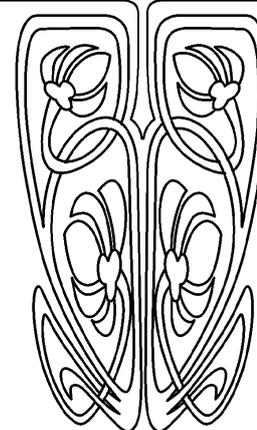
Климова Анжелика Андреевна, студентка, klimova435040@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0000-7237-2979>

Зимняков Дмитрий Александрович, доктор физико-математических наук, профессор, ¹заведующий кафедрой физики, ²главный научный сотрудник, zimnyukov@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9787-7903>

Аннотация. Представлены результаты теоретических и экспериментальных исследований деградации омической проводимости низкоразмерных полупроводниковых наноструктур на основе оксида индия, осажденных на кремниевые подложки со встречно-электродными системами. Полученные экспериментальные результаты свидетельствуют о наличии перехода «полупроводник – диэлектрик», проявляющегося в значительном обеднении ансамблей подвижных носителей заряда в проводящих мостиках при захвате носителей поверхностными ловушками при длительном протекании постоянного тока с последующей низкой релаксационной способностью исследуемых систем. Для исследования влияния толщины образца на порог протекания и критический показатель проводимости композитов металл-диэлектрик была использована численная модель резистивной сетки с кубической формой ячеек. В результате проведенных исследований было выявлено, что небольшое увеличение толщины квазидвумерной структуры приводит к значительному уменьшению порога протекания и возрастанию критического показателя проводимости. В совокупности экспериментальные данные и результаты моделирования представляют оценки критического показателя проводимости исследуемой структуры. На основе этих оценок и данных микроскопического и профилометрического анализа исследуемая система может быть рассмотрена как переходная между двумерной и трехмерной проводящей матрицей.



**НАУЧНЫЙ
ОТДЕЛ**





Ключевые слова: проводимость, наночастицы, межэлектродные мостики, порог протекания, критический показатель, оксид индия

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

Для цитирования: Кочкуров Л. А., Волчков С. С., Васильков М. Ю., Плугин И. А., Климова А. А., Зимняков Д. А. Дegradация проводимости низкоразмерных наноструктурированных полупроводниковых слоев при длительном протекании постоянного тока // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Физика. 2024. Т. 24, вып. 1. С. 41–51. <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2024-24-1-41-51>, EDN: AUQNBD

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

Article

Degradation of conductivity of low-dimensional nanostructured semiconductor layers under long-term dc current flow

L. A. Kochkurov¹✉, S. S. Volchkov¹, M. Yu. Vasilkov¹, I. A. Plugin¹, A. A. Klimova¹, D. A. Zimnyakov^{1,2}

¹Yury Gagarin State Technical University of Saratov, 77 Polytechnicheskaya St., Saratov 410054, Russia

²Institute for Problems of Precision Mechanics and Control, Russian Academy of Sciences, 24 Rabochaya St., Saratov 410028, Russia

Leonid A. Kochkurov, lkochkurov@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-3360-8878>

Sergey S. Volchkov, volchkov93@bk.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3928-8836>

Mikhail Yu. Vasilkov, vasilk.mikhail@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1579-1194>

Ilya A. Plugin, ilyaplygin@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1066-1596>

Angelika A. Klimova, klimova435040@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0000-7237-2979>

Dmitry A. Zimnyakov, zimnyakov@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9787-7903>

Abstract. Background and Objectives: Electrically conductive layers of densely packed semiconductor nanoparticles are a promising material platform for creating, in particular, multisensor chemoresistive systems. A significant disadvantage of multielement chemoresistive sensors of this type is the long-term instability of the parameters of individual elements and large values of response and relaxation times to the initial state. Such a process can be considered as a transition “semiconductor – insulator” in dispersed disordered systems, and the dynamics of the transition can be described in the framework of the percolation theory. The aim of this work was experimental studies and statistical modeling of the effect of degradation of ohmic conductivity of low-dimensional layers of densely packed indium oxide (In_2O_3) nanoparticles under long-term DC current flow. Dispersed nanostructured layers of indium oxide were chosen as an object of study due to the specific electrophysical properties of this indirect-gap n-type semiconductor. **Materials and Methods:** Experimental studies of the effect of degradation of ohmic conductivity of dispersed semiconductor structures under long-term exposure to direct current were carried out using specially prepared samples consisting of densely packed indium oxide nanoparticles (In_2O_3). The effect of structure thickness on the percolation threshold as well as the critical index of the conductivity function was numerically investigated. A cubic resistor network was considered for numerical analysis of the conductivity of a two-phase percolation structure. The network was uniformly and randomly filled with conducting and insulating nodes. **Results:** One of the main observed features of electron transfer in bridge disordered ensembles of nanoparticles of the studied systems is the achievement of percolation threshold at long-term exposure to direct current and extremely low rate of recovery of deteriorated conductivity after removal of exposure. The established value of the critical conductivity index for the studied structures has an intermediate value between theoretical estimates for three-dimensional and two-dimensional percolation systems, which allows us to consider the studied structures as transitional between two-dimensional and three-dimensional systems. **Conclusion:** The obtained results can be used as a physical basis for the development of new approaches to the creation of thin structures with limited conductivity.

Keywords: conductivity, nanoparticles, inter-electrode bridges, percolation threshold, critical exponent, indium oxide

Acknowledgements: This work was supported by the Russian Science Foundation (project No. 22-29-00612).

For citation: Kochkurov L. A., Volchkov S. S., Vasilkov M. Yu., Plugin I. A., Klimova A. A., Zimnyakov D. A. Degradation of conductivity of low-dimensional nanostructured semiconductor layers under long-term dc current flow. *Izvestiya of Saratov University. Physics*, 2024, vol. 24, iss. 1, pp. 41–51 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2024-24-1-41-51>, EDN: AUQNBD

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC0-BY 4.0)

Введение

Электропроводящие слои плотноупакованных полупроводниковых наночастиц толщиной от нескольких десятков нанометров до единиц микрометров являются перспективной материальной платформой для создания, в частности мультисенсорных хеморезистивных систем [1–4]. Нанесение подобных слоев на диэлектрические подложки со встречно-штыревыми электродными системами [5–7] позволяет создать газочув-

ствительные многоэлементные системы, реагирующие на наличие в окружающей атмосфере различных примесей. Селективность отклика достигается в результате линейного дискриминантного анализа [8, 9] совокупности сигналов от пар электродов противоположных полярностей, частично замыкаемых участками нанесенного слоя. Различия в локальных проводимостях этих участков, обусловленные стохастичностью наносимых слоев, приводят к существенному разбросу реги-



стрируемых откликов от мультисенсорной системы подобного типа и в то же время позволяют производить дискриминацию векторных откликов системы от различных реагентов [10, 11].

Как правило, в хеморезистивных многоэлементных сенсорах этого типа информативными параметрами являются значения омической проводимости межэлектродных промежутков, определяемые при постоянном интегральном токе через сенсорную структуру. С целью повышения чувствительности в процессе измерений производится нагрев подложки с сенсорным слоем до температуры порядка 200–300°C. Для проводящих межэлектродных участков сенсорных слоев шириной от 50 до 100 микрометров омическая проводимость находится в интервале от 10^{-7} до 10^{-9} См и существенно изменяется в зависимости от концентрации регистрируемых примесей в окружающей атмосфере вследствие окислительно-восстановительных процессов на поверхности наночастиц.

Существенным недостатком многоэлементных хеморезистивных сенсоров подобного типа является долговременная нестабильность параметров отдельных элементов (чувствительности к вариациям концентрации регистрируемых примесей, проводимости при нулевой концентрации) и большие значения времен отклика и релаксации в исходное состояние. Это, в первую очередь, обусловлено стохастичностью процесса локального переноса зарядов (внутричастичного и межчастичного) при протекании тока через структуру, а также локальными изменениями потока носителей зарядов на уровне отдельных частиц вследствие, например, захвата носителей поверхностными и объемными ловушками или их освобождения из неглубоких ловушек благодаря термическим флуктуациям. Можно предположить, что при малых значениях средней концентрации свободных носителей заряда в слое и больших значениях концентрации дефектов-ловушек перенос зарядов будет происходить в течение конечного времени. На завершающей стадии переноса будет происходить достаточно быстрая деградация омической проводимости структуры (в определенных случаях необратимая). Подобный процесс можно рассматривать как переход «полупроводник – диэлектрик» в дисперсных неупорядоченных системах, а динамика перехода может быть описана в рамках теории перколяции.

Подобные исследования представляют не только практический интерес в части улучше-

ния функциональных характеристик хеморезистивных сенсоров на основе плотноупакованных слоев полупроводниковых наночастиц. Анализ процессов деградации омической проводимости частично проводящих слоев этого типа при длительном протекании через них постоянного тока позволит уточнить существующие фундаментальные представления о совокупности микроскопических механизмов, влияющих на среднюю концентрацию и подвижность свободных носителей в слое.

Целью данной работы явились экспериментальные исследования и статистическое моделирование эффекта деградации омической проводимости низкоразмерных слоев плотноупакованных наночастиц оксида индия при длительном протекании постоянного тока. Дисперсные наноструктурированные слои In_2O_3 выбраны в качестве объекта исследования вследствие специфических электрофизических свойств этого непрямозонного полупроводника n-типа. В частности, для In_2O_3 достаточно высока эффективность электрон-фонного взаимодействия [12, 13], что предположительно приводит к проводимости поляронного типа. Значительное число дефектов-ловушек в наночастицах приводит к высокой вероятности захвата ими подвижных носителей заряда. Совокупность этих факторов обуславливает малые значения эффективной подвижности носителей во внешнем электрическом поле и быстрое обеднение ансамблей подвижных носителей заряда в слоях при отсутствии эффективных механизмов рекомбинации.

1. Экспериментальные данные о деградации омической проводимости низкоразмерных слоев плотноупакованных наночастиц оксида индия

Экспериментальные исследования эффекта деградации омической проводимости дисперсных полупроводниковых структур при длительном воздействии постоянного тока проводились с использованием специально приготовленных образцов, состоящих из плотноупакованных наночастиц оксида индия (In_2O_3). Полученные данные сопоставлялись с результатами ранее проведенных исследований деградации омической проводимости низкоразмерных частично проводящих структур, состоящих из плотноупакованных наночастиц диоксида титана (анатаза) [14]. Как и оксид индия, анатаз относится к классу широкозонных полупроводниковых материалов с проводимостью n-типа. Кроме того, и анатаз,

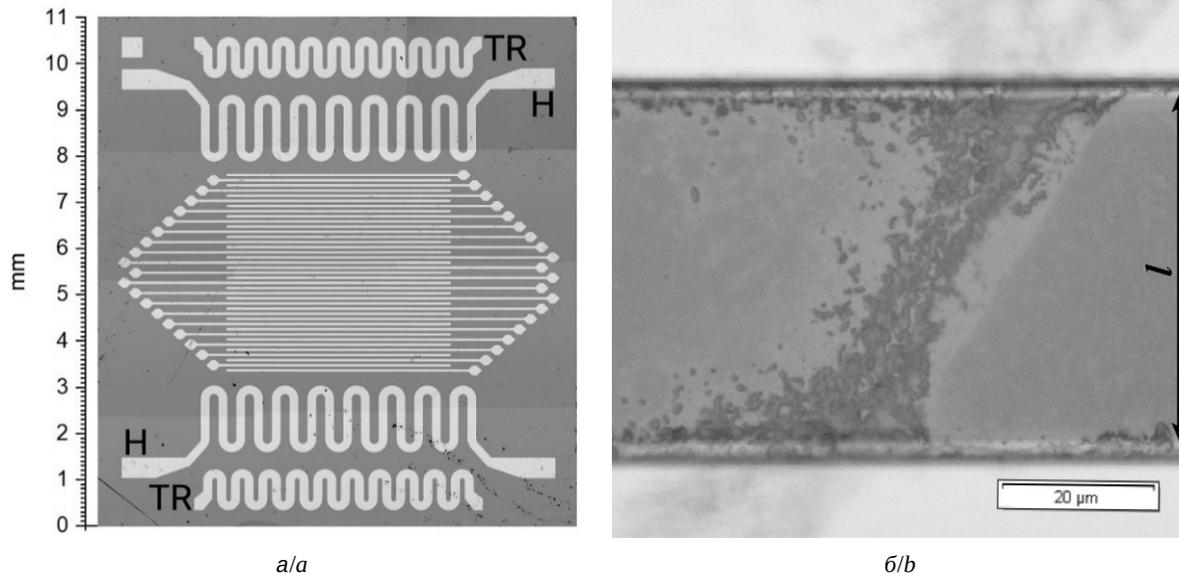


Рис. 1. Изображение подложки со встречно-штыревой системой электродов, использованной в экспериментах (а); изображение произвольно выбранного мостика (б)

Fig. 1. Image of the substrate with the counter-pin electrode system used in the experiments (a); image of a randomly selected bridge (b)

и оксид индия являются непрямозонными полупроводниками.

Образцы проводящих структур на основе плотноупакованных наночастиц оксида индия (средний диаметр ≈ 80 нм, продукт Puraterm, CAS #1312-43-2) формировались путем осаждения из водных суспензий с различной объемной долей частиц на подложки со встречно-штыревыми электродными системами (рис. 1, а) с последующим высушиванием. В результате на поверхностях образцов формировались стохастические ансамбли проводящих мостиков, состоящих из плотноупакованных наночастиц и перекрывающих межэлектродные промежутки шириной $l = 44.9 \pm 4.0$ мкм (рис. 1, б). Перед нанесением суспензий на поверхности обезжиренных подложек суспензии сонифицировались в течение 30 мин с целью уменьшения влияния агрегации частиц на формирование проводящих структур на поверхностях подложек.

Выборочный микроскопический и профилометрический анализ ширины и толщины мостиков с использованием оптического микроскопа MX51 (продукт Olimpus) и профилометра Dektak 150 (продукт Veeco) позволил установить, что формируемые In_2O_3 мостики характеризуются усредненными значениями ширины $\langle w \rangle \approx 55$ мкм и толщины $\langle h \rangle \approx 108$ нм. Число мостиков в пределах перекрываемых электродами зон подложек размером 4.26×3.84 мм² оценено примерно рав-

ным 32 (при объемной доле наночастиц в суспензии $\approx 2.1 \cdot 10^{-7}$).

На рис. 2 представлена схема экспериментальной установки по исследованию динамики деградации омической проводимости при длительном воздействии постоянного тока.

В качестве источника постоянного тока I величиной 1 нА использовался программируемый высокостабильный генератор постоянного тока SRS CS-580 от компании Stanford Research Systems (США). Регистрация текущих значений падения напряжения $U(t)$ производилась с помощью компьютеризированной системы сбора данных на основе прибора Agilent 34401A; частота выборки была равна 20 Гц. Предельное значение падения напряжения на образцах было установлено равным 20 В во избежание межэлектродных пробоев при дальнейшем его возрастании. При достижении предельного значения в ходе экспериментов источник тока I переключался из режима стабилизации тока в режим стабилизации напряжения и эксперимент с данным образцом прерывался.

С целью анализа кинетики восстановления ансамблей подвижных носителей заряда в исследуемых структурах, обедняемых в результате деградации омической проводимости при длительном воздействии постоянного тока в ходе экспериментов, осуществлялись три последовательных прогона каждого образца с интервалами

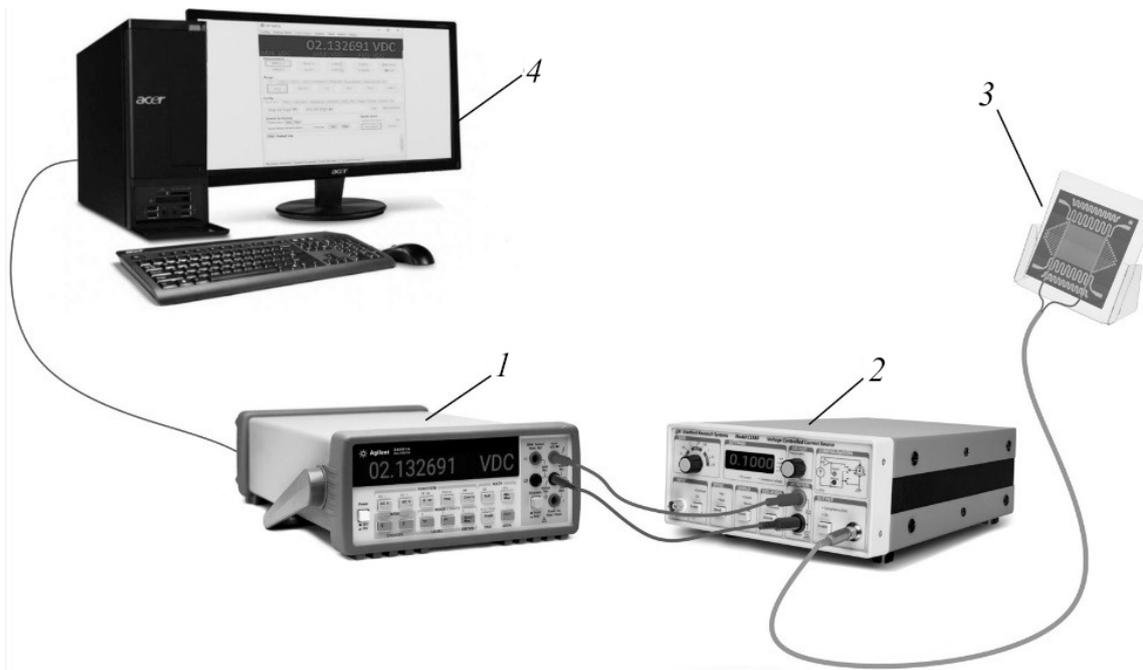


Рис. 2. Экспериментальная установка для изучения эволюции проводимости в ансамблях межэлектродных мостиков оксида индия: 1 – мультиметр; 2 – источник тока, управляемый напряжением; 3 – исследуемый образец, 4 – персональный компьютер

Fig. 2. Experimental setup for studying the evolution of conductivity in ensembles of indium oxide interelectrode bridges: 1 – multimeter; 2 – voltage-controlled current source; 3 – sample under study; 4 – personal computer

между ними от 0.5 до 1.5 часов. На рис. 3 представлены типичные зависимости $U(t)$, полученные в результате трех последовательных прогонов для одного из образцов.

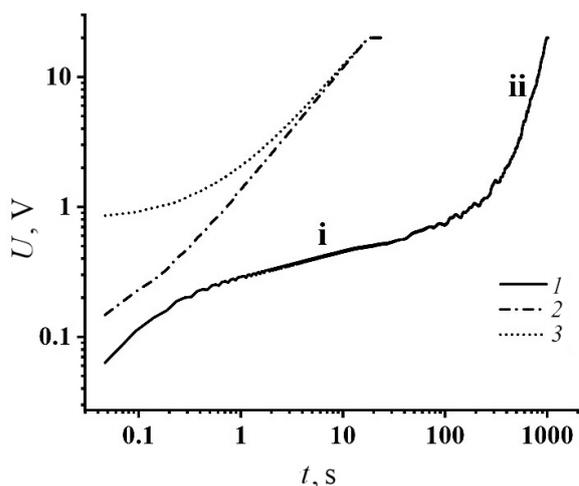


Рис. 3. Эволюция зависимостей $U(t)$ для исследуемого образца при последовательности прогонов (от 1 до 3)

Fig. 3. Evolution of dependencies $U(t)$ for the investigated sample at the sequence of runs (from 1 to 3)

Отметим, что подобное поведение является типичным для всех исследованных образцов, различия между которыми проявляются лишь

в значениях падения напряжения на квазистационарных участках (отмечен как *i* на зависимости 1) и временем достижения предельного значения падения напряжения. С точки зрения анализа деградации омической проводимости наибольший интерес представляет зависимость 1, демонстрирующая квазистационарный режим переноса подвижных носителей заряда на участке *i* с медленным возрастанием падения напряжения вследствие обеднения ансамбля подвижных носителей и достаточно быстрый рост $U(t)$ по мере приближения исследуемой структуры к порогу протекания свободных носителей заряда (стадия *ii*).

Зависимости 2 и 3 (второй и третий прогоны) демонстрируют преимущественно «емкостный» характер проводимости (близкое к линейному быстрое возрастание $U(t)$), свидетельствующий о значительном обеднении ансамбля носителей, т. е. о деградации омической проводимости. Оценки показывают, что во время первого прогона омическая проводимость образца G_{ohm} постепенно убывает от значения порядка $1.7 \cdot 10^{-9}$ См до предельного значения $5.0 \cdot 10^{-10}$ См, определяемого в эксперименте. На рис. 4 представлены зависимости G_{ohm} от времени, восстановленные по описанной в [14] методике и характеризующие



динамику деградации омической проводимости в последовательных прогонах. Стрелки отмечают частичное восстановление проводимости между прогонами.

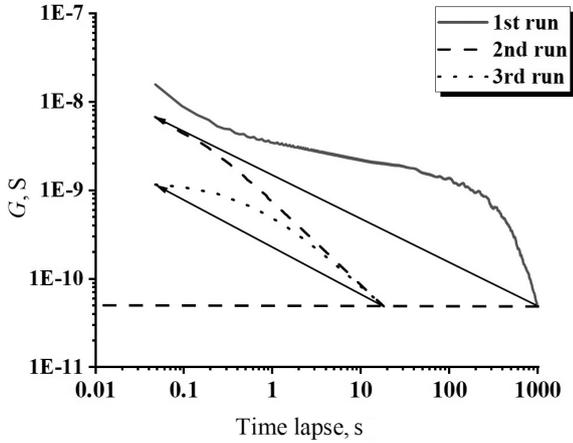


Рис. 4. Дegrадации омической проводимости в последовательности запусков; начальные данные представлены на рис. 3

Fig. 4. Decay of ohmic conductivity in the startup sequence; initial data are shown in Fig. 3

Значительный интерес представляет скейлинговый анализ проводимости исследуемых образцов в критической области (по мере приближения к порогу протекания). Поведение G_{ohm} при этом в зависимости от отстройки управляющего параметра

$$\Delta\eta(t) = [\eta_c - \eta(t)]/\eta_c \quad (1)$$

(например, числа локальных каналов проводимости в объеме образца $\eta(t)$) от критического значения η_c описывается степенной зависимостью (см., например, [15])

$$G(t) \propto [\Delta p(t)]^\alpha, \quad (2)$$

где α – соответствующий критический показатель. В соответствии с многочисленными результатами моделирования [16–19] значение α для трехмерных стохастических проводящих систем близко к 2, а для двумерных – к 1.3. В нашем случае, принимая во внимание взаимосвязь между омической проводимостью образца и падением напряжения на нем в условиях медленных изменений $U(t)$ (т. е. при несущественном вкладе емкостной составляющей в общую проводимость образца), можно записать $U(t) \propto [\Delta p(t)]^\beta$, где $\beta = -\alpha$. В [20] теоретически обоснована и верифицирована в экспериментах методика оценки критического показателя β , базирующаяся на определении наклона зависимости $\bar{U}(t) = f(dU/dt)$

вблизи порога протекания в логарифмических координатах. Значения $\bar{U}(t)$ и dU/dt определяются для трендовой линии, получаемой в результате сглаживания исходной зависимости падения напряжения на образце от времени с помощью скользящего окна во временной области. Ширина окна выбирается из критерия минимального искажения крупномасштабной структуры и максимального подавления флуктуационной составляющей зависимости $U(t)$; для используемой частоты выборки данных (20 Гц) и характерных временен достижения порога протекания в ходе первого прогона порядка от 1000 до 3000 с, приемлемые значения ширины скользящего окна при сглаживании по процедуре составляют от 50 до 300 с. Используемая процедура сглаживания определена в программном пакете Microcal Origin как adjacent averaging и заключается в вычислении средневзвешенной величины по выделяемой окном выборке значений $U(t)$ со следующими весовыми коэффициентами:

$$W_j = 1 - \{(i - j)/[(N + 1)/2]\}^2, \quad (3)$$

где N определяет ширину окна, j – индекс точки, принимающий значения в интервале $j = 0, N - 1$, а индекс i соответствует положению центра окна. Между критическим показателем падения напряжения β и показателем γ аппроксимирующей степенной зависимости $\bar{U}(t) \propto [dU(t)/dt]^\gamma$ вблизи порога протекания существует следующая взаимосвязь: $\beta/(\beta - 1) \approx \gamma$ (следует учитывать, что критический показатель β отрицателен).

На рис. 5 представлены результаты применения этой процедуры к зависимости 1, приведенной на рис. 3; сглаживание было осуществлено скользящим окном, включающим 3001 выборочное значение $U(t)$. По полученной в результате трендовой линии $\bar{U}(t)$ затем вычислялись конечно-разностные отношения $\Delta\bar{U}/\Delta t$ по следующей схеме: диапазон изменения $\bar{U}(t)$ от 5 до 20 В разбивался на равные интервалы по 0.5 В и для каждого интервала определялось время нахождения трендовой линии $\bar{U}(t)$ в его пределах. Разброс полученных данных свидетельствует о неполном подавлении флуктуационной составляющей $U(t)$ в процедуре сглаживания; флуктуации падения напряжения обусловлены стохастичностью ансамбля появляющихся и исчезающих в процессе переноса зарядов локальных проводящих каналов в образце. Тем не менее, полученные данные могут быть использованы для оценки значения γ вблизи порога протекания в исследуемом образце.

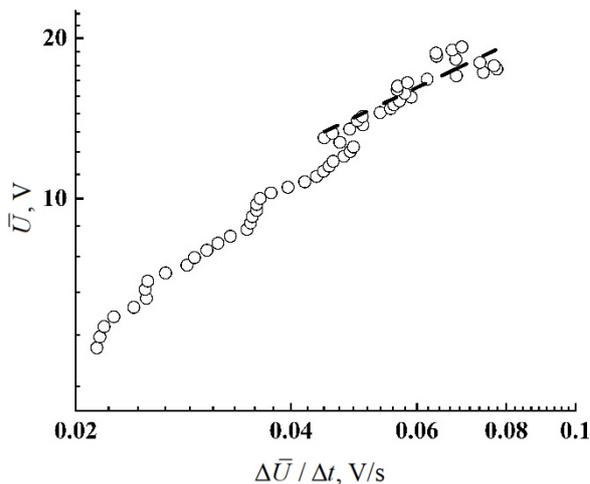


Рис. 5. Значения $\bar{U}(t)$ в зависимости от $\Delta\bar{U}/\Delta t$ на стадии ii для образцов In_2O_3 . Пунктирная линия отмечает степенной тренд в поведении набора данных на стадии ii (см. рис. 3)

Fig. 5. Values $\bar{U}(t)$ as a function of $\Delta\bar{U}/\Delta t$ at stage ii for In_2O_3 samples. The dotted line marks the stepped trend in the behavior of the dataset in stage ii (Fig. 3)

Для построения аппроксимирующей степенной зависимости $\bar{U}(t) \propto \left[\frac{d\bar{U}(t)}{dt} \right]^\gamma$ использовался набор значений $(\Delta\bar{U}/\Delta t, \bar{U})$ в интервале $\bar{U}(t)$ от 13 до 20 В, соответствующем приближению системы к порогу протекания. Аппроксимирующая зависимость, представленная на рис. 5 пунктирной линией, описывается следующим выражением:

$$\bar{U}(t) \approx (97.88 \pm 20.27) \cdot (\Delta\bar{U}/\Delta t)^{(0.64 \pm 0.07)}. \quad (4)$$

Таким образом, критический показатель падения напряжения β (и, соответственно, взятый с обратным знаком критический показатель проводимости α) находится в интервале от ≈ -1.33 до ≈ -2.45 с наиболее вероятным значением ≈ -1.78 . Отметим, что эта величина достаточно близка к полученным ранее значением $\beta \approx -1.597$ для ансамблей проводящих мостиков на основе плотноупакованных наночастиц анатаза [14]. Подобная близость может рассматриваться как подтверждение универсальности наблюдаемого эффекта перехода от полупроводникового к диэлектрическому состоянию в дисперсных системах на основе плотноупакованных наночастиц при длительном воздействии постоянного тока.

2. Численная модель расчета проводимости перколяционной системы

Традиционно проводящие свойства неупорядоченного материала рассматриваются путем

изучения поведения случайных резисторных решеток. В этом случае к неупорядоченному материалу прикладывается напряжение U и измеряется общий ток I через образец, при этом модельная проводимость \tilde{G} образца определяется как константа пропорциональности $I = \tilde{G}U$. Для образца L^d , имеющего длину L вдоль каждой из осей, в d -мерной системе проводимость однородного материала равна

$$\tilde{G} = L^{d-1}\sigma/L = L^{d-2}\sigma, \quad (5)$$

где σ – удельная проводимость образца. В данном случае модельная проводимость \tilde{G} обратно пропорциональна длине образца в направлении потока и пропорциональна площади поперечного сечения $(d-1)$ -мерной площади. Это можно понять, если учесть, что в потоке участвуют L^{d-1} параллельных частей, каждая из которых увеличивает значение модельной проводимости.

Для численного анализа омической проводимости дисперсных полупроводниковых мостиков, состоящих из плотноупакованных наночастиц оксида индия (In_2O_3), удобно рассмотреть двухфазную прямоугольную резисторную структуру с размерами $l \times w \times h$ (рис. 6),

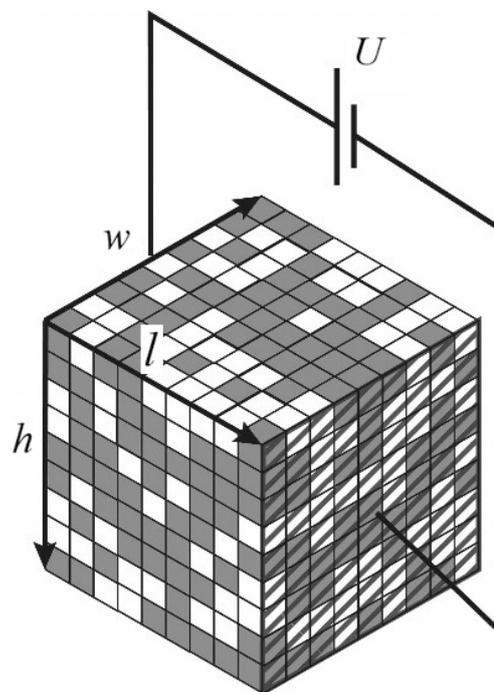


Рис. 6. Возможная конфигурация трехмерной двухфазной перколяционной системы. Левая и правая грани системы подключены к источнику постоянного тока с разностью потенциалов U

Fig. 6. Possible configuration of a three-dimensional two-phase percolation system. The left and right edges of the system are connected to a DC source with potential difference U



где l , w и h – длина, ширина и толщина структуры соответственно. Структура равномерно и случайным образом заполнена проводящими и изолирующими узлами с плотностями заполнения p и $(1 - p)$ соответственно. В качестве граничных условий можно принять, что потенциалы в каждой из точек левой и правой грани структуры заранее известны. Таким образом, эффективная проводимость равна интегральному току, протекающему через систему.

Численное значение напряжения в каждом узле и тока в каждом звене рассчитываются путем решения уравнений Кирхгофа. В соответствии с законом сохранения тока можно прийти к следующему уравнению:

$$\sum_{l,m,n} (U_{lmn} - U_{ijk}) \tilde{G}_{lmn}^{ijk} = 0, \quad (6)$$

где (l, m, n) – ближайший соседний узел узла (i, j, k) , \tilde{G}_{lmn}^{ijk} – модельная проводимость связи между ними.

Для решеточной модели двухфазной системы модельная локальная омическая проводимость \tilde{G}_{lmn}^{ijk} , отнесенная к паре смежных узлов, есть

$$\tilde{G}_{lmn}^{ijk} = \bar{G} g_{lmn}^{ijk}, \quad (7)$$

$$g_{lmn}^{ijk} = \begin{cases} 1, & \text{узел } ijk \text{ и } lmn \\ & \text{принадлежит проводящей фазе,} \\ 0, & \text{узел } ijk \text{ или } lmn \\ & \text{принадлежит непроводящей фазе,} \end{cases}$$

где $\bar{G} = \text{const}$.

Для узлов, связанных с левой и правой гранями структуры, потенциалы U_{lmn} принимают значения 1 и 0 соответственно. Таким образом, имеем N уравнений ($N = (N_l - 2) \times N_w \times N_h$) для N неизвестных потенциалов. Уравнение (6) можно записать в матричной форме в виде

$$A \cdot \vec{X} = \vec{B}, \quad (8)$$

где A – разреженная симметричная матрица, \vec{X} – вектор из N компонент, соответствующих неизвестным потенциалам поля. Вектор правой части \vec{B} имеет длину N и состоит из нулевых значений, за исключением краевых элементов, на которые наложено граничное условие (в данном случае в виде потенциала левой грани, равного 1 В).

В качестве примера для структуры с размерами $l \times w \times h = 4 \times 2 \times 2$ уравнение (8) можно записать в виде:

$$\begin{pmatrix} \phi_{xyz} & -\psi_y & -\xi_x & 0 & -\mu_z & 0 & 0 & 0 \\ -\psi_y & \phi_{xyz} & 0 & -\xi_x & 0 & -\mu_z & 0 & 0 \\ -\xi_x & 0 & \phi_{xyz} & -\psi_y & 0 & 0 & -\mu_z & 0 \\ 0 & -\xi_x & -\psi_y & \phi_{xyz} & 0 & 0 & 0 & -\mu_z \\ -\mu_z & 0 & 0 & 0 & \phi_{xyz} & -\psi_y & -\xi_x & 0 \\ 0 & -\mu_z & 0 & 0 & -\psi_y & \phi_{xyz} & 0 & -\xi_x \\ 0 & 0 & -\mu_z & 0 & -\xi_x & 0 & \phi_{xyz} & -\psi_y \\ 0 & 0 & 0 & -\mu_z & 0 & -\xi_x & -\psi_y & \phi_{xyz} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} X_1 \\ X_2 \\ X_3 \\ X_4 \\ X_5 \\ X_6 \\ X_7 \\ X_8 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} B_1 \\ B_2 \\ 0 \\ 0 \\ B_3 \\ B_4 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (9)$$

где $B_{1,2,3,4} = 1$ в силу граничных условий задачи. Элементы ξ_x , ψ_y , μ_z матрицы A характеризуются проводимостями соседних звеньев вдоль каждого из трех соответствующих направлений. Элементы главной диагонали ϕ_{xyz} представляют собой комбинацию проводимостей соседних звеньев. Данный метод позволяет получить точные решения как для проводимости, так и для поля или распределения тока в структуре.

Вблизи порога протекания средняя эффективная модельная омическая проводимость имеет вид степенного закона с модельной экспонентой $\tilde{\alpha}(h)$:

$$\langle \tilde{G} \rangle \approx (p - p_c)^{\tilde{\alpha}}. \quad (10)$$

В данном случае введение критического показателя $\tilde{\alpha}(h)$ обусловлено степенным характером зависимости модельной проводимости $\langle \tilde{G} \rangle$ от параметра отстройки $(p - p_c)$ вблизи порога протекания. Здесь символ $\langle \rangle$ выражает среднее по величине значение. Сравнивая формулу (10) с формулой (2), можно видеть, что роль критического параметра η_c в данной модели соответствует количеству открытых узлов, тогда параметр $\tilde{\alpha}$ аналогичен параметру α . Поскольку изучаемые системы имеют конечный размер, ожидается, что эффективная проводимость не будет усредняться вблизи порога протекания, когда длина корреляции больше размера системы. Та-



ким образом, вблизи порога протекания самый большой кластер состоит в основном из критических связей, а проводимость пропорциональна числу таких связей.

Для исследования влияния толщины на порог протекания и экспоненту проводимости композитов металл-изолятор была использована численная модель резистивной структуры. Эффективная проводимость усреднялась по 100 образцам, что оказалось достаточным с точки зрения качества решения. Рассматривался широкий диапазон толщин $-h/(l \times w) \in [2.5 \cdot 10^{-5}; 10^{-2}]$, что позволило изучить переход от двумерной к трехмерной перколяционной структуре. На рис. 7, а, б представлены найденные экспериментально нормированные омические проводимости $\tilde{G}(p)/\tilde{G}_0$ резисторных решеток квадратного сечения, где \tilde{G}_0 – модельная проводимость сети заданной размерности при $p = 1$. Стороны сечения каждой из решеток имели по 100 узлов, в то время как толщина решеток h принимала значение 1, 2, 3 и 100 соответственно. На рис. 7, б приведены расчетные значения порога протекания в зависимости от толщины слоя. Полученные результаты характеризуют переход от двумерной перколяционной системы к трехмерной. Значение порога протекания вычислялось путем аппроксимации усредненного значения модельной нормирован-

ной проводимости функцией

$$\frac{\tilde{G}(p)}{\tilde{G}_0} = \left(\frac{p - p_c}{1 - p_c} \right)^{\tilde{\alpha}}. \quad (11)$$

Для определения порога перколяции использовались данные, представленные на рис. 7, а. Эффект насыщения для трехмерных структур наблюдается при $h/l \geq 0.1$, что соответствует размерам системы, превышающим конечный размер длины корреляции.

Методика оценки модельного критического показателя $\tilde{\alpha}$ базировалась на определении наклона кривой зависимости (10) вблизи порога протекания в логарифмических координатах. В результате проведенных исследований (рис. 7, 8) выявлено, что незначительное увеличение толщины квазидвумерной структуры приводит к резкому снижению порога протекания, а также к возрастанию модельного критического показателя. Для $h/(l \times w) > 1.3 \cdot 10^{-3}$ проводимость имеет трехмерное поведение, поскольку порог протекания и экспонента проводимости насыщаются. Линейная зависимость экспоненты проводимости от толщины может быть использована для оценки толщины металл-изолятор. На основе этих оценок и данных микроскопического и профилометрического анализа исследуемая система может быть рассмотрена как переходная между двумерной и трехмерной проводящей матрицей.

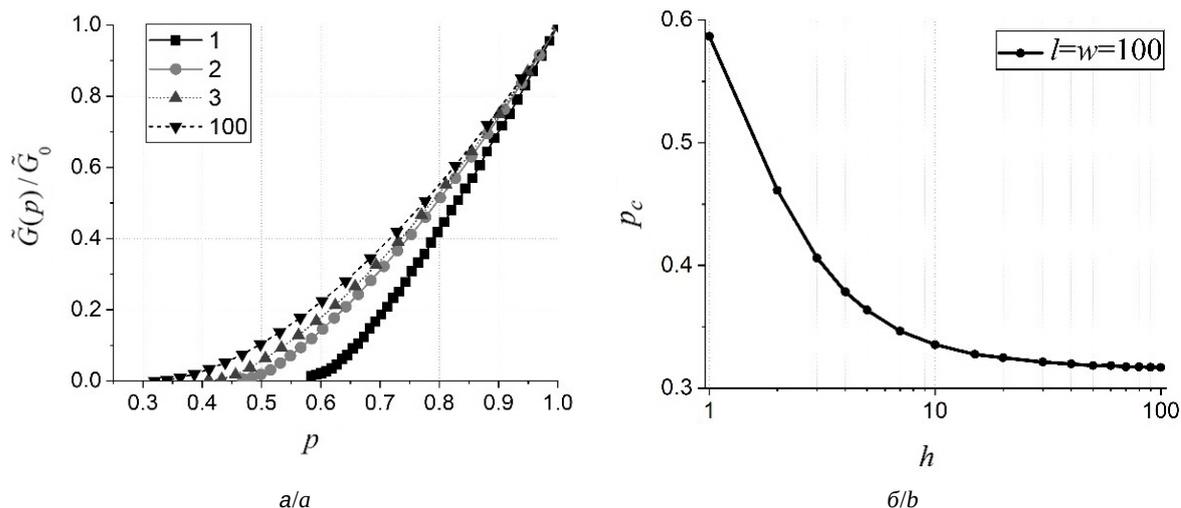


Рис. 7. Результаты численного моделирования для решетки квадратного сечения ($l = w = 100$): а – зависимость нормированной модельной омической проводимости решетки для различных значений толщины структуры h ; б – зависимость порога протекания p_c от величины толщины структуры h

Fig. 7. Results of numerical modeling for a lattice of square cross-section ($l = w = 100$): а – dependence of the normalized model lattice ohmic conductivity for different values of the structure thickness h ; б – dependence of the percolation threshold p_c on the value of the structure thickness h

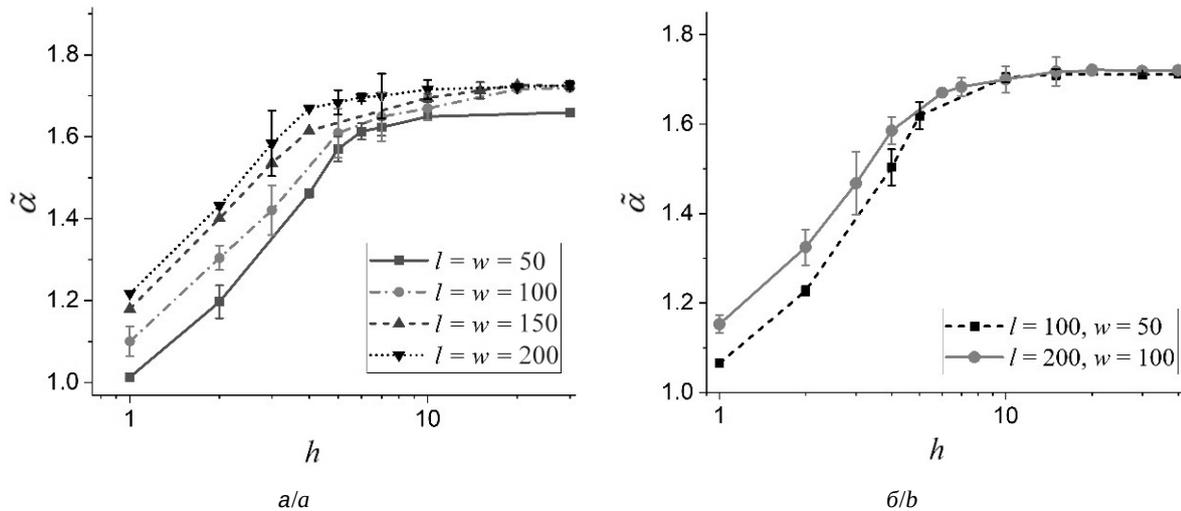


Рис. 8. Зависимость модельного критического показателя проводимости $\tilde{\alpha}$ от толщины структуры h : а – для решеток квадратного сечения; б – для решеток прямоугольного сечения

Fig. 8. Dependence of the model critical conductivity index $\tilde{\alpha}$ on the structure thickness h : а – for lattices of square cross-section; б – for lattices of rectangular cross-section

Заключение

Одними из главных наблюдаемых особенностей переноса электрона в мостовых неупорядоченных ансамблях наночастиц исследуемых систем являются достижение порога протекания при длительном воздействии постоянного тока и крайне низкая скорость восстановления ухудшенной проводимости после снятия воздействия. Эти особенности могут быть интерпретированы как проявление перехода «полупроводник – диэлектрик» в таких структурах и обусловлены обеднением ансамблей электронов проводимости, захваченных в процессе переноса через структуру глубокими ловушками в наночастицах оксида индия. Этот переход проявляется в ограниченных диапазонах числа мостов и их средней ширины, определяющих полное сечение проводящей структуры. Установленное значение критического показателя проводимости для исследованных структур имеет промежуточное значение между теоретическими оценками для трехмерных и двумерных перколяционных систем, что позволяет рассматривать исследуемые структуры как переходные между двумерными и трехмерными системами, что подтверждается профилометрическим и микроскопическим анализом структуры исследуемого образца.

Полученные результаты могут быть использованы в качестве физической основы при разработке новых подходов к созданию тонких структур с ограниченной проводимостью.

Список литературы/References

1. Witkiewicz Z., Jasek K., Grabka M. Semiconductor gas sensors for detecting chemical warfare agents and their simulants. *Sensors*, 2023, vol. 23, iss. 6, article no. 3272. <https://doi.org/10.3390/s23063272>
2. Qin Q., Olimov D., Yin L. Semiconductor-type gas sensors based on $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles and its derivatives in conjunction with SnO_2 and graphene. *Chemosensors*, 2022, vol. 10, iss. 7, article no. 267. <https://doi.org/10.3390/chemosensors10070267>
3. Sharma A., Ahmed A., Singh A., Oruganti S. K., Khosla A., Arya S. Review—Recent advances in tin oxide nanomaterials as electrochemical/chemiresistive sensors. *J. Electrochem. Soc.*, 2021, vol. 168, iss. 2, pp. 027505. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/abdee8>
4. Chen N., Deng D., Li Y., Xing X., Liu X., Xiao X., Wang Y. The xylene sensing performance of WO_3 decorated anatase TiO_2 nanoparticles as a sensing material for a gas sensor at a low operating temperature. *RSC Adv*, 2016, vol. 6, iss. 55, pp. 49692–49701. <https://doi.org/C6RA09195D>
5. Feiyu D., Wang Y. Transition metal oxide nanostructures: Premeditated fabrication and applications in electronic and photonic devices. *J. Mater. Sci.*, 2018, vol. 53, iss. 6, pp. 4334–4359. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1862-3>
6. Sudarshan S., Das S., Ray S. K. Progress in group-IV semiconductor nanowires based photonic devices. *Appl. Phys. A*, 2023, vol. 129, iss. 3, article no. 216. <https://doi.org/10.1007/s00339-023-06483-7>
7. Baldini E., Palmieri T., Pomarico E. Auböck G., Chergui M. Clocking the ultrafast electron cooling in anatase titanium dioxide nanoparticles. *ACS Photonics*, 2018, vol. 5, iss. 4, pp. 1241–1249. <https://doi.org/10.1021/acsp Photonics.7b00945>



8. Song Y., You K., Chen Y., Zhao J., Jiang X., Ge Y., Wang Y., Zheng J., Xing C., Zhang H. Lead monoxide: A promising two-dimensional layered material for applications in nonlinear photonics in the infrared band. *Nanoscale*, 2019, vol. 11, iss. 26, pp. 12595–12602. <https://doi.org/10.1039/c9nr03167g>
9. Li J., Chen C., Liu S., Lu J., Goh W. P., Fang H., Qiu Z., Tian B., Chen Z., Yao C., Liu W., Yan H., Yu Y., Wang D., Wang Y., Lin M., Su Ch., Lu J. Ultrafast electrochemical expansion of black phosphorus toward high-yield synthesis of few-layer phosphorene. *Chem. Mater.*, 2018, vol. 30, iss. 8, pp. 2742–2749. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b00521>
10. Terna A. D., Elemike E. E., Mbonu J. I., Osafire O. E., Ezeani R. O. The future of semiconductors nanoparticles: Synthesis, properties and applications. *Mater. Sci. Eng. B*, 2021, vol. 272, iss. 2, pp. 115363. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2021.115363>
11. Collins G., Lonergan A., McNulty D., Glynn C., Buckley D., Hu C., O'Dwyer C. Semiconducting metal oxide photonic crystal plasmonic photocatalysts. *Adv. Mater. Interfaces*, 2020, vol. 7, iss. 2, pp. 1901805. <https://doi.org/10.1002/admi.201901805>
12. Morris A. J., Monserrat B. Optical absorption driven by dynamical symmetry breaking in indium oxide. *Phys. Rev. B*, 2018, vol. 98, iss. 16, pp. 161203(R). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.98.161203>
13. Schmidt-Grund R., Krauß H., Kranert C., Bonholzer M., Grundmann M. Temperature dependence of the dielectric function in the spectral range (0.5–8.5) eV of an In₂O₃ thin film. *Appl. Phys. Lett.*, 2014, vol. 105, iss. 11, pp. 111906. <https://doi.org/10.1063/1.4896321>
14. Zimnyakov D. A., Volchkov S. S., Vasilkov M. Y., Plugin I. A., Varezchnikov A. S., Gorshkov N. V., Ushakov A. V., Tokarev A. S., Tsy-pin D. V., Vereshagin D. A. 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, iss. 9, article no. 1490. <https://doi.org/10.3390/nano13091490>
15. Gallyamov S. R., Mel'chukov S. A. Percolation model of conductivity of two-phase lattice: Theory and computer experiment. *Vestn. Udmurtsk. Univ. Mat. Mekh. Komp. Nauki*, 2010, no. 4, pp. 112–122 (in Russian). <https://doi.org/10.20537/vm100413>
16. Gingold D. B., Lobb C. J. Percolative conduction in three dimensions. *Phys. Rev. B*, 1990, vol. 42, iss. 13, pp. 8220–8224. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.42.8220>
17. Normand J.-M., Herrmann H. J. Precise determination of the conductivity exponent of 3D percolation using “Percola”. *International Journal of Modern Phys.*, 1996, vol. 6, iss. 6, pp. 813–817. <https://doi.org/10.48550/arXiv.cond-mat/9602081>
18. Clerc J.-M., Podolskiy V. A., Sarychev A. K. Precise determination of the conductivity exponent of 3D percolation using exact numerical renormalization. *The European Phys. J. B*, 2000, vol. 15, iss. 3, pp. 507–516. <https://doi.org/10.1007/s100510051153>
19. Kozlov B., Laguës M. Universality of 3D percolation exponents and first-order corrections to scaling for conductivity exponents. *Physica A*, 2010, vol. 389, iss. 23, pp. 5339–5346. <https://doi.org/10.1016/j.physa.2010.08.002>
20. Zekri L., Kaiss A., Clerc J.-P., Porterie B., Nouredine Z. 2D-to-3D percolation crossover of metal–insulator composites. *Phys. Lett. A*, 2011, vol. 375, iss. 3, pp. 346–351. <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2010.11.043>

Поступила в редакцию 28.10.2023; одобрена после рецензирования 10.12.2023; принята к публикации 20.12.2023
The article was submitted 28.10.2023; approved after reviewing 10.12.2023; accepted for publication 20.12.2023