



## ТВЕРДОТЕЛЬНАЯ ЭЛЕКТРОНИКА, МИКРО- И НАНОЭЛЕКТРОНИКА

Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Физика. 2024. Т. 24, вып. 3. С. 262–270  
*Izvestiya of Saratov University. Physics*, 2024, vol. 24, iss. 3, pp. 262–270  
<https://fizika.sgu.ru> <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2024-24-3-262-270>, EDN: RHDYLS

Научная статья  
УДК 537.311.322

### Особенности флуктуаций переноса заряда в дисперсных структурах на основе наночастиц анатаза вблизи порога протекания

Л. А. Кочкуров<sup>1</sup>✉, Д. В. Цыпин<sup>1</sup>, С. С. Волчков<sup>1</sup>, Д. А. Зимняков<sup>1,2</sup>

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

<sup>2</sup>Институт 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](mailto:lkochkurov@gmail.com), <https://orcid.org/0000-0002-3360-8878>

Цыпин Дмитрий Валерьевич, аспирант кафедры физики, [qamadeusp@gmail.com](mailto:qamadeusp@gmail.com), <https://orcid.org/0000-0001-6873-8018>

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

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

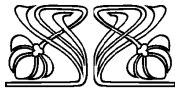
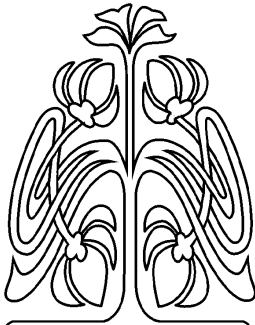
**Аннотация.** Представлены результаты экспериментальных исследований флуктуаций эффективной омической проводимости систем межэлектродных проводящих мостиков на основе плотноупакованных наночастиц анатаза при длительном воздействии постоянного тока. Установлено, что при подходе к порогу протекания, обусловленному обеднением ансамбля свободных носителей заряда (электронов) в мостиках, происходят качественные изменения динамики флуктуаций падения напряжения на системах мостиков (в частности, существенное возрастание показателя Херста структурных функций флуктуаций падения напряжения, коррелирующее с резким спадом эффективной омической проводимости исследуемых структур). Для интерпретации наблюдаемых особенностей предложена качественная феноменологическая модель, рассматривающая влияние случайных последовательностей локальных актов блокирования и пробоя стохастических каналов проводимости в исследуемых структурах на деградацию эффективной омической проводимости структур.

**Ключевые слова:** проводимость, наночастицы, межэлектродные мостики, порог протекания, показатель Херста, оксид титана, анатаз

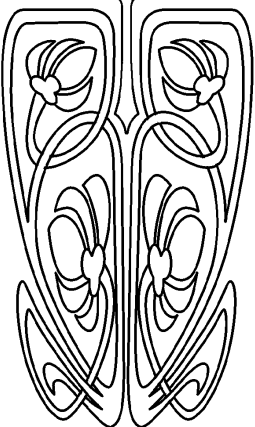
**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 24-22-00333).

**Для цитирования:** Кочкуров Л. А., Цыпин Д. В., Волчков С. С., Зимняков Д. А. Особенности флуктуаций переноса заряда в дисперсных структурах на основе наночастиц анатаза вблизи порога протекания // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Физика. 2024. Т. 24, вып. 3. С. 262–270. <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2024-24-3-262-270>, EDN: RHDYLS

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



НАУЧНЫЙ  
ОТДЕЛ





Article

**Specific features of charge transfer fluctuations in disperse structures based on anatase nanoparticles near the percolation threshold**L. A. Kochkurov<sup>1</sup>✉, D. V. Tsylin<sup>1</sup>, S. S. Volchkov<sup>1</sup>, D. A. Zimnyakov<sup>1,2</sup><sup>1</sup>Yury Gagarin State Technical University of Saratov, 77 Polytechnicheskaya St., Saratov 410054, Russia<sup>2</sup>Institute for Problems of Precision Mechanics and Control, Russian Academy of Sciences, 24 Rabochaya St., Saratov 410028, RussiaLeonid A. Kochkurov, lkochkurov@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-3360-8878>Dmitry V. Tsylin, qamadeusp@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-6873-8018>Sergey S. Volchkov, volchkov93@bk.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3928-8836>Dmitry A. Zimnyakov, zimnyakov@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9787-7903>

**Abstract. Background and Objectives:** Nanostructured dispersed semiconductor structures are of some interest as functional materials for modern chemoresistive sensing and photocatalytic chemistry. Among the promising semiconductor materials for such applications is, in particular, titanium dioxide in the modification of anatase. Despite a significant number of experimental and theoretical works devoted to the consideration of electrophysical properties of anatase nanophase and various structures based on it, the features of degradation of electrical conductivity of such systems with time are not fully investigated. The aim of this work was to analyze the behavior of the fluctuation component of the voltage drop on partially conducting systems of interelectrode bridges made of anatase nanoparticles under conditions of direct current flow in the quasi-stationary regime (with a slow increase in the voltage drop) and as it approaches the threshold of flow, characterized by a rapid increase in the voltage drop. **Materials and Methods:** Experimental studies of the charge transfer fluctuations in disperse structures near the percolation threshold were carried out using specially prepared samples consisting of densely packed titanium oxide nanoparticles (TiO<sub>2</sub>). The technique is based on the registration of time dependences of the voltage drop across the structures when a constant current flows through the system of anatase bridges. The behavior of fluctuation components during the measurement cycles was analyzed using moving estimates of the Hurst exponent of sample structural functions of intensity fluctuations. In addition to the sample values of the Hurst exponent, the sample normalized autocorrelation functions of the fluctuation component were calculated. To interpret the observed features, we propose a qualitative phenomenological model that considers the influence of random sequences of acts of blocking and soft breakdown of local conduction channels in the studied structures on the degradation of the effective ohmic conductivity of the structures. **Results:** It has been established that when approaching the threshold of percolation due to the depletion of the ensemble of free charge carriers (electrons) in bridges, there are qualitative changes in the dynamics of voltage drop fluctuations on bridge systems (in particular, a significant increase in the Hurst exponent of structural functions of voltage drop fluctuations, correlating with a sharp decline in the effective ohmic conductivity of the structures under study). "Soft" breakdowns of previously blocked local conduction channels may be due to the Poole – Frenkel effect, leading to the escape of trapped electrons into the conduction zone due to thermal fluctuations when the depth of traps decreases under the influence of an external electric field. **Conclusion:** The results obtained are of some interest from the point of view of further development of fundamental ideas about charge transfer mechanisms in dispersed semiconductor materials used in chemoresistive sensing and catalytic chemistry.

**Keywords:** conductivity, nanoparticles, interelectrode bridges, percolation threshold, Hurst exponent, titanium oxide, anatase

**Acknowledgements:** This work was supported by the Russian Science Foundation (project No. 24-22-00333).

**For citation:** Kochkurov L. A., Tsylin D. V., Volchkov S. S., Zimnyakov D. A. Specific features of charge transfer fluctuations in disperse structures based on anatase nanoparticles near the percolation threshold. *Izvestiya of Saratov University. Physics*, 2024, vol. 24, iss. 3, pp. 262–270 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2024-24-3-262-270>, EDN: RHDYLS

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

## Введение

Наноструктурированные дисперсные полупроводниковые структуры представляют определенный интерес в качестве функциональных материалов для современной хеморезистивной сенсорики и фотокаталитической химии [1–5]. К числу перспективных полупроводниковых материалов для подобных применений относится, в частности, диоксид титана в модификации анатаза. Анатаз является непрямозонным полупроводником *n* типа с шириной запрещенной зоны порядка 3.2 эВ [6, 7]. В отличие от другой широко распространенной модификации TiO<sub>2</sub> (рутила) этот материал в нанофазе обладает более высокой фотокаталитической активностью [6, 7]. Это обусловлено значительным числом поверхност-

ных дефектов – ловушек для электронов проводимости [8, 9] и низкой скоростью рекомбинации фотоиндуцированных пар носителей «электрон – дырка» в наночастицах анатаза [10]. Несмотря на значительное число экспериментальных и теоретических работ, посвященных рассмотрению электрофизических свойств нанофазы анатаза и различных структур на ее основе, особенности деградации электронной проводимости подобных систем с течением времени исследованы не в полной мере. Необходимо отметить, что деградация электронной проводимости вследствие постепенного захвата электронов проводимости ловушками или их истечения из объема полупроводника приводит к качественным изменениям его электрофизических и оптических свойств, ко-



которые могут быть интерпретированы как переход из полупроводникового в диэлектрическое состояние [10, 11].

Ранее [11, 12] были исследованы особенности подобного перехода в низкоразмерных полупроводниковых структурах на основе плотноупакованных полидисперсных наночастиц анатаза с диаметром не более 25 нм. Структуры представляли собой ансамбли межэлектродных мостиков, формируемых путем осаждения частиц из водных суспензий на кварцевые подложки со встречно-штыревыми плоскими электродными системами. При длительном протекании постоянного тока через структуры сглаженные значения эффективной омической проводимости демонстрируют убывание по степенному закону в зависимости от отстройки модельного управляющего параметра (числа локальных каналов проводимости в ансамблях мостиков) от критического значения. Полученный в рамках предложенной модели критический показатель проводимости ( $\approx 1.6$ ) занимает промежуточное положение между значениями, полученными в результате теоретического моделирования для 2D и 3D перколяционных моделей вблизи порога протекания. При приближении исследуемых систем к порогу протекания наблюдается значительное возрастание флуктуаций падения напряжения на структурах, свидетельствующее об их переходе в существенно нестабильный режим переноса зарядов под действием внешнего электрического поля, создаваемого приложенной к электродной системе разностью потенциалов.

Целью данной работы явился анализ особенностей поведения флуктуационной составляющей падения напряжения на частично проводящих системах межэлектродных мостиков из наночастиц анатаза в условиях протекания постоянного тока в квазистационарном режиме (при медленном нарастании падения напряжения) и по мере приближения к порогу протекания, характеризуемого быстрым ростом падения напряжения. Интерпретация результатов анализа проведена в рамках феноменологической модели, на качественном уровне интерпретирующей влияние случайных событий блокирования и «мягкого» пробоя локальных каналов проводимости в системах межэлектродных мостиков на наблюдаемую в экспериментах нестационарную деградацию их эффективной омической проводимости.

## 1. Методика проведения эксперимента и анализа экспериментальных данных

Экспериментальные данные о поведении флуктуационной составляющей падения напряжения на исследуемых системах межэлектродных мостиков из наночастиц анатаза при протекании постоянного тока были получены в соответствии с методикой проведения эксперимента, описанной ранее в [10]. Эта методика, основанная на регистрации зависимостей падения напряжения на структурах от времени  $U(t)$  при протекании постоянного тока  $I$  через системы мостиков ( $I = 1 \cdot 10^{-9}$  А в нашем случае) адекватно отображает эволюцию эффективной омической проводимости по мере обеднения ансамблей электронов проводимости в структурах. Действительно, полный ток через систему мостиков может быть представлен как

$$I = G(t)U(t) + C_{\Sigma} \frac{dU(t)}{dt}, \quad (1)$$

где  $G(t)$  – эффективная омическая проводимость исследуемой структуры,  $C_{\Sigma}$  – полная емкость исследуемой структуры, включая паразитную емкость подводных кабелей и монтажа. Предварительные измерения показали, что для исследованных структур  $C_{\Sigma}$  находятся в пределах от 200 до 500 пФ и незначительно убывают (на величины порядка нескольких пФ) по мере деградации эффективной омической проводимости. Кроме того, анализ полученных экспериментальных данных показал, что для всех исследованных образцов первое слагаемое в правой части (1), ассоциируемое с током проводимости, существенно доминирует над вторым слагаемым, характеризующим ток смещения, в течение всего времени деградации  $G(t)$ . Таким образом, можно принять, что  $G(t) \approx I / U(t)$ . С учетом экспериментальных условий предельное измеряемое значение  $G(t)$  составляло  $5 \cdot 10^{-11}$  См. Как отмечено выше, сглаженные значения эффективной омической проводимости  $\overline{G(t)}$ , получаемые в результате усреднения полученных данных по скользящему окну во временной области, по мере приближения к предельному значению демонстрируют типичное для перколяционных систем поведение.

На рис. 1 представлено используемое экспериментальное оборудование, а также макрофотография подложки со встречно-штыревыми электродными системами 4, используемыми для осаждения систем межэлектродных мостиков. В качестве высокостабильного источника постоянного тока 2 использовался программируемый

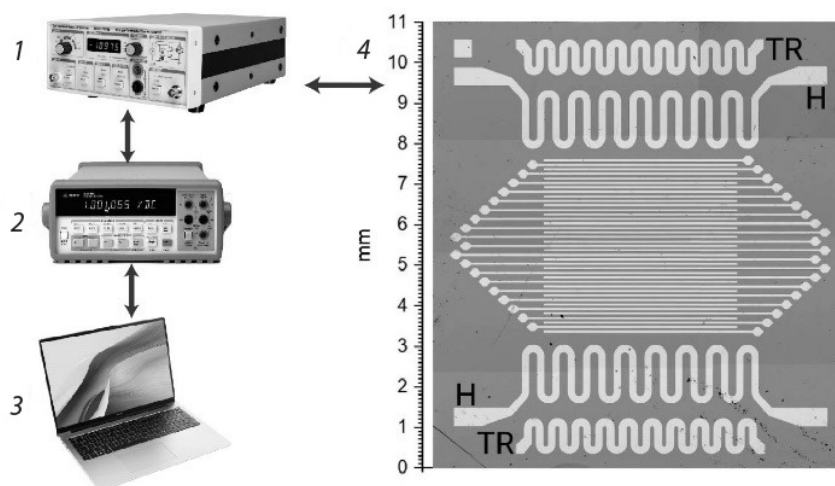


Рис. 1. Экспериментальная установка для изучения особенностей флуктуационных характеристик проводимости в ансамблях межэлектродных мостиков на основе наночастиц диоксида титана (анатаза): 1 – мультиметр; 2 – источник постоянного тока; 3 – ПК; 4 – исследуемый образец

Fig. 1. Experimental setup for studying the features of fluctuation characteristics of conductivity in ensembles of interelectrode bridges based on titanium dioxide (anatase) nanoparticles: 1 – multimeter; 2 – direct current source; 3 – PC; 4 – sample under study

генератор тока SRS CS-580 (Stanford Research Systems, США). Значения падения напряжения на исследуемых структурах регистрировались с помощью мультиметра Agilent 34401A 1 (Agilent Technologies, США). Значения  $U(t)$  загружались в ПК с частотой выборки  $\nu_s = 20$  Гц. Предельная величина падения напряжения на исследуемых структурах устанавливалась равной 20 В (во избежание межэлектродных пробоев при дальнейшем росте  $U(t)$ ). В экспериментах использовались два вида подложек с различными межэлектродными расстояниями ( $\approx 100$  и 45 мкм). Таким образом, предельное значение напряженности внешнего электрического поля в межэлектродных зазорах было равно  $\approx 4.4 \times 10^3$  В/см.

В результате осаждения наночастиц анатаза из водных суспензий с различными концентрациями наночастиц с последующим высушиванием жидкой фазы на поверхностях подложек формировались ансамбли межэлектродных мостиков. В качестве основного компонента приготовленных суспензий использовали порошок полидисперсных наночастиц анатаза со средним размером  $\leq 25$  нм производства Sigma Aldrich Inc., Burlington, MA, USA (продукт № 637254).

Для приготовления суспензий была использована деионизированная вода, массовая доля частиц в которой варьировалась от 0.2 до 0.5 мкг/мл. Объем суспензий, наносимых на поверхность подложки, составлял 8 мкл. Отметим, что в слу-

чае идеального равномерного распределения частиц по рабочим площадям  $4.26 \cdot 3.84$  мм<sup>2</sup> массовая доля 0.2 мкг/мл соответствовала слою частиц толщиной  $\approx 25$  нм. В результате на поверхностях образцов формировались стохастические ансамбли проводящих мостиков. Для всех изготовленных образцов был проведен тщательный анализ полученных структур с использованием оптической микроскопии и профилометрии; детальное описание применяемых методик анализа приведено в [10].

Количество межэлектродных мостиков, обеспечивающих начальную проводимость исследуемых образцов в диапазоне от  $10^{-9}$  до  $10^{-8}$  См, составляло примерно от 50 до 300 при средней ширине мостиков от 15 до 45 мкм. Значения высоты мостиков над поверхностями подложек составляли несколько сотен нанометров и были связаны со средней шириной мостиков приближенным линейным соотношением. Вследствие проявления эффекта «кофейного кольца» (coffee ring effect) формируемые мостики преимущественно образовывали кольцевые структуры по исходным периметрам осаждаемых на подложки капель суспензий. В то же время часть мостиков была случайным образом распределена внутри кольцевых структур.

На рис. 2, а, з представлены типичные зависимости падения напряжения на исследуемых

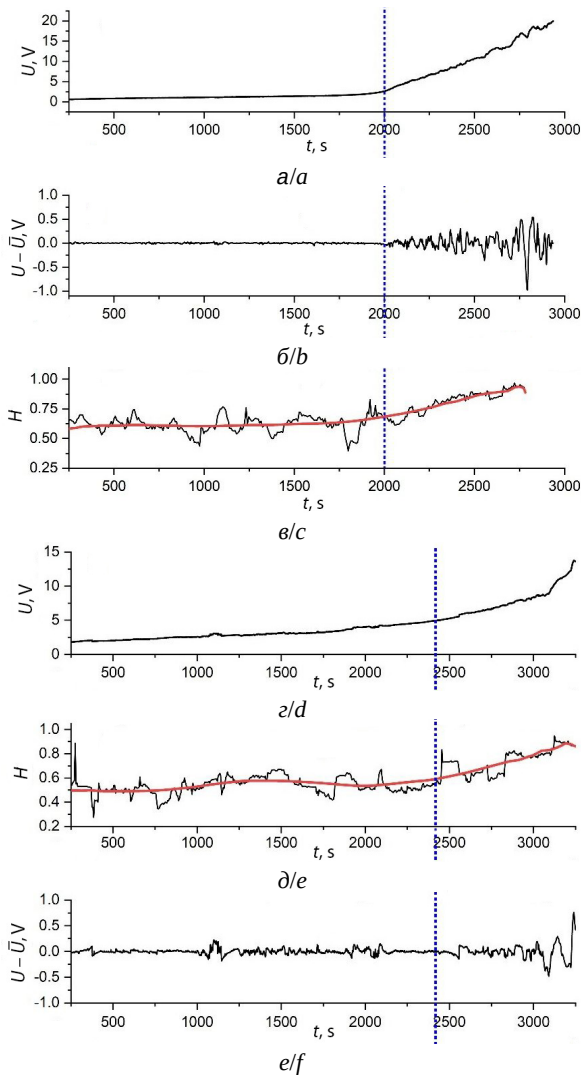


Рис. 2. Полученные в эксперименте зависимости падения напряжения от времени  $U(t_i)$  (а, з); восстановленные по экспериментальным данным флуктуационные составляющие падения напряжения  $U_f(t_i)$  (б, д); выборочные значения показателя Херста в зависимости от времени (черная линия) (в, е); красная линия – результат сглаживания выборочных значений скользящим окном с  $N = 6000$ . Исследуемые образцы: число межэлектродных мостиков – 63 мкм (а, б, в), 93 мкм (з, д, е); средняя ширина мостиков – 40.4 мкм (а, б, в), 25.56 мкм (з, д, е); межэлектродные зазоры – 100 мкм (а, б, в), 44 мкм (з, д, е) (цвет онлайн)

Fig. 2. Time dependences of the voltage drop obtained in the experiment  $U(t_i)$  (a, d); fluctuation components of the voltage drop recovered from the experimental data  $U(t_i)$  (b, e); sample values of the Hurst exponent as a function of time (black line) (c, f); the red line is the result of smoothing the sample values by a sliding window with  $N = 6000$ . The investigated samples: number of interelectrode bridges – 63  $\mu\text{m}$  (a, b, c), 93  $\mu\text{m}$  (d, e, f); average width of bridges – 40.4  $\mu\text{m}$  (a, b, c), 25.56  $\mu\text{m}$  (d, e, f); interelectrode gaps – 100  $\mu\text{m}$  (a, b, c), 44  $\mu\text{m}$  (d, e, f) (color online)

образцах от времени. Анализ полученных дискретных наборов данных  $U(t_i)$  осуществлялся в соответствии с приведенной ниже схемой.

1. Зависимости  $U(t_i)$  сглаживались с использованием процедуры оценок скользящего среднего с параболической формой скользящего окна во временной области, реализуемой с помощью программного пакета для отображения и анализа данных OriginPro 2018 (процедура Smoothing (Adjacent averaging) в блоке Signal Processing). Ширина используемого для анализа скользящего окна  $N$  подбиралась опытным путем с целью обеспечения, с одной стороны, эффективного подавления высокочастотных флуктуаций  $U(t_i)$  и минимальных потерь информации о крупномасштабных низкочастотных флуктуаций сигнала, с другой стороны. Соответственно, приемлемая ширина окна для получения сглаженных значений  $\bar{U}(t_i)$ , характеризующих тренд в поведении падения напряжения  $U(t_i)$ , была выбрана равной 6000 отсчетам. С использованием значений  $\bar{U}(t_i)$  затем вычислялись флуктуационные составляющие регистрируемых сигналов  $U_f(t_i) = U(t_i) - \bar{U}(t_i)$ .

2. Поведение флуктуационных составляющих  $U_f(t_i)$  в течение циклов измерений от начального момента протекания постоянного тока через образцы до достижения максимальной величины падения напряжения (20 В) анализировалось с использованием скользящих оценок показателя Херста  $H$  [13] выборочных структурных функций флуктуаций интенсивности, представляемых в форме

$$D_{U_f}(t_i, k) = \overline{\{U_f(t_{i+k}) - U_f(t_i)\}^2} \propto k^{2H(t_i)}. \quad (2)$$

При обработке данных в соответствии с выражением (2) наборы значений  $U_f(t_i)$  также выделялись скользящим окном с  $N = 6000$ . Для каждого выделенного набора данных значения  $H(t_i)$  оценивались исходя из углового коэффициента линейной функции

$$\ln \{D_{U_f}(t_i, k)\} = \overline{\{U_f(t_{i+k}) - U_f(t_i)\}^2} \propto 2H(t_i) \ln k,$$

аппроксимирующей поведение выборочных значений  $D_{U_f}(t_i, k)$  в зависимости от  $k$ . Отметим, что при вычислении средних по выборке значений

$$\overline{\{U_f(t_{i+k}) - U_f(t_i)\}^2}$$

величина сдвига выбиралась из условия  $k \ll N$  с целью исключения влияния краевых эффектов для выборок конечного размера. На практике максимальное значение  $k$  не превышало 30 при  $N = 6000$ .

Помимо выборочных величин показателя Херста, по выделяемым с помощью скользящего окна во временной области значениям



$U_f(t_i)$  вычислялись выборочные нормированные автокорреляционные функции флуктуационной составляющей:

$$g_{U_f}(t_i, \tau) = \frac{\overline{U_f(t_i + \tau)U_f(t_i)}}{\overline{U_f^2(t_i)}}, \quad (3)$$

где  $\tau = k/v_s$ . По полученным  $g_{U_f}(t_i, \tau)$  затем вычислялись выборочные значения времени корреляции флуктуаций падения напряжения, соответствующие спаду  $g_{U_f}(t_i, \tau)$  до уровня  $1/e$  (рис. 3).

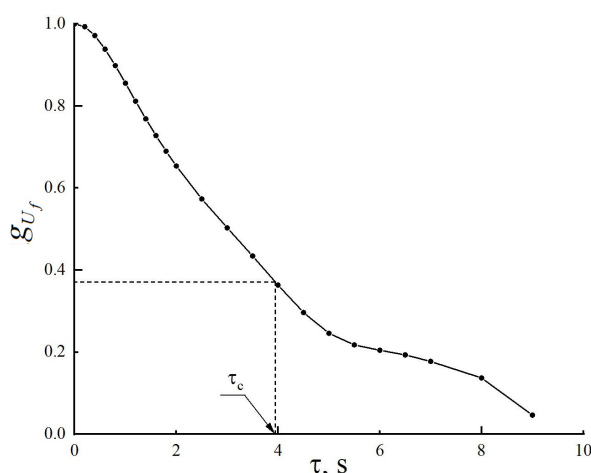


Рис. 3. Типичный пример нормированной автокорреляционной функции флуктуационной составляющей для образца 1 на квазистационарной стадии

Fig. 3. Typical example of the normalized autocorrelation function of the fluctuation component for sample 1 at the quasi-stationary stage

## 2. Обсуждение полученных результатов

На рис. 2, б, д приведены примеры полученных в результате обработки экспериментальных данных зависимостей флуктуационных составляющих падения напряжения на исследуемых образцах от времени  $U_f(t_i)$ . Вертикальные пунктирные линии условно разделяют участки квазистационарного поведения исследуемых систем, характеризуемые медленным убыванием значений эффективной омической проводимости  $G(t)$  во времени, и участки быстрого спада  $G(t)$  по мере приближения к порогу протекания зарядов в системах. Отметим, что для образца 2 (см. рис. 2, з, д, е) характерны значительные флуктуации падения напряжения на квазистационарной стадии, не наблюдаемые в случае образца 1 (см. рис. 2, а, б, в).

Величина этих флуктуаций составляет несколько десятков милливольт (при текущих выборочных средних значениях падения

напряжения на образце порядка 2–4 В), их длительность составляет несколько десятков секунд. Подобные скачки падения напряжения предположительно обусловлены процессами блокирования и последующего «мягкого» пробоя локальных каналов проводимости в межэлектродных мостиках с дисперсной структурой. Отметим, что образец 1 (см. рис. 2) характеризуется существенно более высокой эффективной проводимостью  $G(t)$  ( $\approx 5 \cdot 10^{-9}$  См) на начальной стадии эксперимента по сравнению с образцом 2 ( $\approx 5 \cdot 10^{-9}$  См), т. е. существенно большим числом локальных каналов проводимости. Это и является причиной значительно большей вариабельности флуктуационной составляющей для образца 2. В то же время поведение сглаженных значений показателя Херста характеризуется аналогичными тенденциями для образцов 1 и 2 (значения, близкие к 0.5 на квазистационарной стадии и быстрый рост до значений, близких к 1, по мере подхода систем к порогу протекания).

Отметим, что близкие к 0.5 значения показателя Херста соответствуют случайным процессам с нулевой персистентностью [13–15] (типичным примером является классическая броуновская динамика). Возрастание выборочных значений  $H$  на завершающей стадии деградации эффективной омической проводимости свидетельствует о возрастании вклада в флуктуационную составляющую падения напряжения крупномасштабных частично коррелированных флуктуаций, характеризуемых высоким уровнем персистентности. Об этом также свидетельствует поведение выборочных значений времени корреляции флуктуационной составляющей для образца 1 на различных стадиях деградации  $G(t)$  (рис. 4).

Возрастание времени корреляции приблизительно в 4 раза на завершающей стадии деградации  $G(t)$ , равно как и рост показателя Херста до значений, близких к 1, может свидетельствовать об увеличении пространственных масштабов флуктуаций проводимости по мере постепенного убывания числа локальных каналов проводимости. Обеднение ансамбля носителей заряда (электронов) в системах межэлектродных мостиков из наночастиц анатаза при длительном протекании постоянного тока обусловлено действием двух факторов:

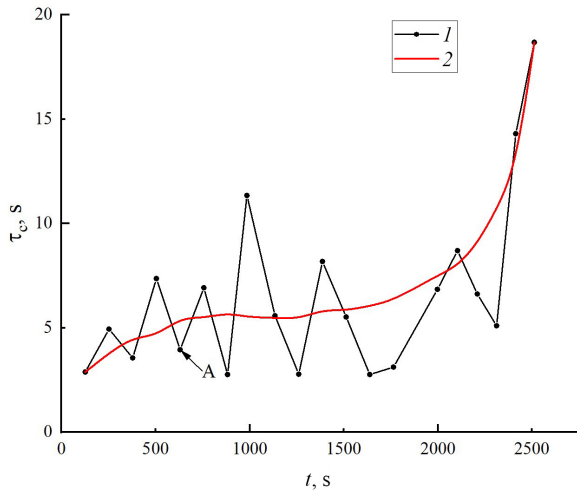


Рис. 4. Изменения времени корреляции флуктуационной составляющей падения напряжения в процессе деградации эффективной омической проводимости образца 1. Маркер А соответствует автокорреляционной функции, представленной на рис. 3. Набор данных 1 – выборочные значения времени корреляции; кривая 2 – сглаженные значения  $\tau_c$

Fig. 4. Variations of the correlation time of the fluctuation component of the voltage drop during the degradation of the effective ohmic conduction of sample 1. Marker A corresponds to the autocorrelation function presented in Fig. 3. Data set 1 – sample values of correlation time; curve 2 – smoothed values of  $\tau_c$

- 1) необратимым переносом части электронов проводимости из мостиков в металлические электроды с положительным значением напряжения (об этом свидетельствует, в частности, отмеченное в [10] «емкостное» поведение исследуемых систем в повторных экспериментах после достижения порогового значения в первом эксперименте);
- 2) захватом части электронов проводимости поверхностными ловушками в наночастицах анатаза в процессе их дрейфа по локальным каналам проводимости.

Следует отметить, что последний фактор может иметь если не решающее, то важное значение в переносе зарядов в дисперсных системах на основе наночастиц анатаза. По различным оценкам [10, 16, 17], среднее число электронов проводимости, приходящееся на одну наночастицу анатаза с размерами от 16 до 25 нанометров, составляет от 20 до 30 (исходя из концентрации электронов проводимости в нанопористом анатазе). С другой стороны, число дефектов-ловушек, ассоциируемых с кислородными вакансиями в наночастицах, сопоставимо с этими величинами или превышает их. Каждый локальный канал проводимости может быть рассмотрен

как низкоразмерный участок из полупроводника  $n$ -типа, заключенного между двумя барьерами Шоттки. Барьеры Шоттки образованы контактами наночастиц анатаза с поверхностями металлических электродов, обладающих выпрямляющими свойствами, причем один из барьеров смещен в прямом направлении (через него стекают электроны из канала в металлический электрод с положительным потенциалом). Второй барьер смещен в обратном направлении и эмиссия электронов через него из электрода с отрицательным потенциалом в мостик ограничивается током насыщения контакта Шоттки с высоким потенциальным барьером между металлом (платиной) и полупроводником (анатазом).

При уменьшении числа активных локальных каналов проводимости с убыванием  $G(t)$  «мягкий» пробой одного из ранее заблокированных каналов должен оказывать существенное влияние на перенос зарядов в других каналах, электрически связанных с открываемым каналом в пределах одного мостика. Соответственно, пробой при малых значениях эффективной омической проводимости должен оказывать существенное влияние на проводимость всего мостика в целом. С учетом малой подвижности электронов проводимости в нанопористом анатазе можно предположить, что характерное время подобных процессов будет превышать временной масштаб флуктуаций проводимости (и, соответственно, флуктуаций падения напряжения) на квазистационарном участке.

## Заключение

Таким образом, в процессе деградации эффективной омической проводимости ансамблей межэлектродных мостиков из плотноупакованных наночастиц анатаза в режиме длительного протекания постоянного тока имеют место качественные изменения флуктуационных характеристик падения напряжения на исследуемых структурах (и, соответственно, их эффективной омической проводимости). Эти изменения выражаются в существенном возрастании показателя Херста и времени корреляции флуктуаций падения напряжения по мере приближения к порогу протекания заряда в исследуемых системах. Они свидетельствуют о возрастании характерных пространственных и временных масштабах флуктуаций проводимости в процессе убывания эффективного числа локальных каналов проводимости в ансамблях мостиков.



Локальные пробои ранее заблокированных стохастических каналов проводимости могут быть обусловлены эффектом Пула – Френкеля, приводящего к выходу захваченных ловушками электронов в зону проводимости вследствие термических флуктуаций при уменьшении глубины ловушек под действием внешнего электрического поля. Вероятность этого процесса определяется

$$\exp\left(K\sqrt{E}/kT\right),$$

где  $E$  – напряженность внешнего поля,  $K$  – постоянная Пула – Френкеля. Напряженность поля в межэлектродных зазорах вблизи порога протекания может достигать величин порядка  $5 \times 10^3$  В/см, что может приводить к заметному вкладу этого механизма в проводимость. Анализ влияния этого механизма на деградацию проводимости, равно как и рассмотрение особенностей переноса зарядов в локальных каналах типа «барьер Шоттки – низкоразмерный полупроводник  $n$ -типа – барьер Шоттки» при обеднении полупроводника являются объектом дальнейших теоретических и экспериментальных исследований.

В заключение можно предположить, что полученные результаты предоставляют определенный интерес с точки зрения дальнейшего развития фундаментальных представлений о механизмах переноса зарядов в дисперсных полупроводниковых материалах, применяемых в хеморезистивной сенсорике и каталитической химии.

### Список литературы

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 number 3272. <https://doi.org/10.3390/s23063272>
2. Qin Q., Olimov D., Yin L. Semiconductor-type gas sensors based on  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles and its derivatives in conjunction with SnO<sub>2</sub> and graphene // *Chemosensors*. 2022. Vol. 10, iss. 7. Article number 267. <https://doi.org/10.3390/chemosensors10070267>
3. Diao F., Wang Y. Transition metal oxide nanostructures: premeditated fabrication and applications in electronic and photonic devices // *J. of Materials Science*. 2018. Vol. 53. P. 4334–4359. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1862-3>
4. 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 number 216. <https://doi.org/10.1007/s00339-023-06483-7>
5. Terna A. D., Elemike E. E., Mbonu J. I., Osafire O. E., Ezeani R.O. The future of semiconductors nanoparticles: Synthesis, properties and applications // *Materials Science and Engineering*. 2021. Vol. 272. P. 115363. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2021.115363>
6. Scanlon D. O., Dunnill C. W., Buckeridge J., Shevlin S. A., Logsdail A. J., Woodley S. M., Catlow C. R. A., Powell M. J., Palgrave R. G., Parkin I. P., Watson G. W., Keal T. W., Sherwood P., Walsh A., Sokol A. A. Band alignment of rutile and anatase TiO<sub>2</sub> // *Nature Materials*. 2013. Vol. 12, iss. 9. P. 798–801. <https://doi.org/10.1038/nmat3697>
7. Hanaor D. A. H., Sorrell C. C. Review of the anatase to rutile phase transformation // *J. of Materials Science*. 2011. Vol. 46. P. 855–874. <https://doi.org/10.1007/s10853-010-5113-0>
8. Tang H., Lévy F., Berger H., Schmid P. E. Urbach tail of anatase TiO<sub>2</sub> // *Physical Review B*. 1995. Vol. 52, iss. 11. P. 7771–7774. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.52.7771>
9. Moser S., Fatale S., Krüger P., Berger H., Bugnon P., Magrez A., Niwa H., Miyawaki J., Harada Y., Grioni M. Electron-phonon coupling in the bulk of anatase TiO<sub>2</sub> measured by resonant inelastic X-ray spectroscopy // *Physical Review Letters*. 2015. Vol. 115, iss. 9. P. 096404. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.115.096404>
10. Zimnyakov D. A., Volchkov S. S., Vasilkov M. Y., Plugun I. A., Varezchnikov A. S., Gorshkov N. V., Ushakov A. V., Tokarev A. S., Tsybin 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 number 1490. <https://doi.org/10.3390/nano13091490>
11. Зимняков Д. А., Волчков С. С., Варежников А. С., Васильков М. Ю., Плугун И. А. Особенности макроскопического транспорта зарядов в ансамблях плотноупакованных наночастиц анатаза вблизи порога протекания // *Письма в журнал технической физики*. 2023. Вып. 6. С. 21–24. <https://doi.org/10.21883/PJTF.2023.06.54811.19414>
12. Кочуров Л. А., Волчков С. С., Васильков М. Ю., Плугун И. А., Климова А. А., Зимняков Д. А. Деградация 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>
13. Федер Е. Фракталы : пер. с англ. 2-е изд. М. : УРСС ; Ленанд, 2014. 256 с. (Синергетика: от прошлого к будущему; № 69).
14. Mercik S., Weron K. Stochastic origins of the long-range correlations of ionic current fluctuations in membrane channels // *Physical Review E*. 2001. Vol. 63, iss. 5. P. 051910. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.63.051910>
15. Balczerek M., Burnecki K., Thapa S., Wyiomascka A., Chechkin A. Fractional Brownian motion with random Hurst exponent: Accelerating diffusion and persistence transitions // *Chaos: An Interdisciplinary Journal of Nonlinear Science*. 2022. Vol. 32, № 9. P. 093114. <https://doi.org/10.1063/5.0101913>
16. Kytin V., Dittrich T., Koch F., Lebedev E. Injection currents and effect of negative capacitance in porous TiO<sub>2</sub> // *Applied*





Physics Letters. 2001. Vol. 79, iss. 1. P. 108–110. <https://doi.org/10.1063/1.1380241>

17. Dittrich T., Lebedev E. A., Weidmann J. Electron drift mobility in porous TiO<sub>2</sub> anatase // *Physica Status Solidi A (Applied Research)*. 1998. Vol. 165, № 2. P. R5–R6. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-396X\(199802\)165:2<R5::AID-PSSA99995>3.0.CO;2-9](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-396X(199802)165:2<R5::AID-PSSA99995>3.0.CO;2-9).

## 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  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles and its derivatives in conjunction with SnO<sub>2</sub> and graphene. *Chemosensors*, 2022, vol. 10, iss. 7, article no. 267. <https://doi.org/10.3390/chemosensors10070267>
3. Diao F., Wang Y. Transition metal oxide nanostructures: premeditated fabrication and applications in electronic and photonic devices. *J. of Materials Science*, 2018, vol. 53, pp. 4334–4359. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1862-3>
4. 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>
5. Terna A. D., Elemike E. E., Mbonu J. I., Osafire O. E., Ezeani R. O. The future of semiconductors nanoparticles: Synthesis, properties and applications. *Materials Science and Engineering*, 2021, vol. 272, pp. 115363. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2021.115363>
6. Scanlon D. O., Dunnill C. W., Buckeridge J., Shevlin S. A., Logsdail A. J., Woodley S. M., Catlow C. R. A., Powell M. J., Palgrave R. G., Parkin I. P., Watson G. W., Keal T. W., Sherwood P., Walsh A., Sokol A. A. Band alignment of rutile and anatase TiO<sub>2</sub>. *Nature Materials*, 2013, vol. 12, iss. 9, pp. 798–801. <https://doi.org/10.1038/nmat3697>
7. Hanaor D. A. H., Sorrell C. C. Review of the anatase to rutile phase transformation. *J. of Materials Science*, 2011, vol. 46, pp. 855–874. <https://doi.org/10.1007/s10853-010-5113-0>
8. Tang H., Lévy F., Berger H., Schmid P. E. Urbach tail of anatase TiO<sub>2</sub>. *Physical Review B*, 1995, vol. 52, iss. 11, pp. 7771–7774. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.52.7771>
9. Moser S., Fatale S., Krüger P., Berger H., Bugnon P., Magrez A., Niwa H., Miyawaki J., Harada Y., Grioni M. Electron-phonon coupling in the bulk of anatase

TiO<sub>2</sub> measured by resonant inelastic X-ray spectroscopy. *Physical Review Letters*, 2015, vol. 115, iss. 9, pp. 096404. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.115.096404>

10. Zimnyakov D. A., Volchkov S. S., Vasilkov M. Y., Plugin I. A., Varezchnikov A. S., Gorshkov N. V., Ushakov A. V., Tokarev A. S., Tsypin 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>
11. Zimnyakov D. A., Volchkov S. S., Varezchnikov A. S., Vasilkov M. Yu., Plugin I. A. Features of macroscopic charge transfer in the ensembles of close-packed anatase nanoparticles near the percolation threshold. *Pis'ma v zhurnal tekhnicheskoy fiziki*, 2023, iss. 6, pp. 21–24 (in Russian). <https://doi.org/10.21883/PJTF.2023.06.54811.19414>
12. Kochkurov L. A., Volchkov S. S., Vasilkov M. Y. E., 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>
13. Feder J. *Fractals. Physics of Solids and Liquids*. New York, Springer Science & Business Media, 1988. XXVI + 284 p. <https://doi.org/10.1007/978-1-4899-2124-6> (Russ. ed.: Moscow, Lenand, 2014. 256 p.)
14. Mercik S., Weron K. Stochastic origins of the long-range correlations of ionic current fluctuations in membrane channels. *Physical Review E*, 2001, vol. 63, iss. 5, pp. 051910. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.63.051910>
15. Balcersek M., Burnecki K., Thapa S., Wyiomacska A., Chechkin A. Fractional Brownian motion with random Hurst exponent: Accelerating diffusion and persistence transitions. *Chaos: An Interdisciplinary Journal of Non-linear Science*, 2022, vol. 32, no. 9, pp. 093114. <https://doi.org/10.1063/5.0101913>
16. Kytin V., Dittrich T., Koch F., Lebedev E. Injection currents and effect of negative capacitance in porous TiO<sub>2</sub>. *Applied Physics Letters*, 2001, vol. 79, iss. 1, pp. 108–110. <https://doi.org/10.1063/1.1380241>
17. Dittrich T., Lebedev E. A., Weidmann J. Electron drift mobility in porous TiO<sub>2</sub> anatase. *Physica Status Solidi A (Applied Research)*, 1998, vol. 165, no. 2, pp. R5–R6. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-396X\(199802\)165:2<R5::AID-PSSA99995>3.0.CO;2-9](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-396X(199802)165:2<R5::AID-PSSA99995>3.0.CO;2-9)

Поступила в редакцию 08.05.2024; одобрена после рецензирования 04.06.2024; принята к публикации 15.06.2024  
The article was submitted 08.05.2024; approved after reviewing 04.06.2024; accepted for publication 15.06.2024