

УДК 538.9; 544.7

ЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ СТРУКТУРИРОВАННЫХ НА НАНОУРОВНЕ БИНАРНЫХ ОКСИДОВ $\text{CeO}_2\text{--In}_2\text{O}_3$

© 2020 г. К. С. Курмангалеев^{1*}, М. А. Кожушнер¹, Л. И. Трахтенберг^{1,2}

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

*E-mail: f7033@mail.ru

Поступила в редакцию 23.03.2020;

после доработки 23.03.2020;

принята в печать 20.04.2020

Рассмотрены бинарные смеси структурированных на наноуровне оксидов на примере $\text{CeO}_2\text{--In}_2\text{O}_3$. Выяснена роль каталитически активных нанокластеров CeO_2 при распределении заряда в наночастицах (In_2O_3) с большой концентрацией электронов. Учтено перетекание атомов кислорода с нанокластеров CeO_2 на наночастицы In_2O_3 , которое усиливает неоднородное распределение электронов проводимости в наночастице In_2O_3 и обедняет приповерхностный слой. Показано, что поскольку проводимость системы определяется приповерхностной плотностью электронов, то при увеличении концентрации CeO_2 сопротивление пленки увеличивается.

Ключевые слова: наночастицы, бинарные оксиды, оксиды индия и церия, распределение заряда, проводимость.

DOI: 10.31857/S0207401X20110096

ВВЕДЕНИЕ

Как известно, при рассмотрении многих процессов, протекающих в структурированных на наноуровне системах, относящихся к химии, физике и биофизике, необходимо знать распределение заряда в составляющих эту систему частицах. Для металлических наночастиц, где электронов проводимости очень много, доля электронов, захваченных на поверхности, мала, и они не могут значительно изменить распределение электронов в толще наночастицы. Поэтому распределение остается практически однородным [1, 2].

Что касается полупроводниковых наночастиц, то в этом случае доля электронов в различных ловушках на поверхности уже становится заметной. Эти ловушки могут быть как мелкими — биографическими, так и более глубокими, связанными с продуктами диссоциации адсорбированных молекул на поверхности наночастиц. Рассмотрение распределения зарядов в полупроводниковой сферической наночастице было проведено на основе минимизации полной свободной энергии наночастицы. В результате было найдено распределение отрицательных и положительных зарядов по радиусу наночастицы и количество электронов на поверхности в зависимости от размеров частиц и температуры [3, 4].

Цель данной работы состоит в оценке влияния небольших каталитически активных нанокластеров с малой концентрацией электронов (на примере CeO_2) на распределение заряда в наночастицах In_2O_3 с большой концентрацией электронов и температурную зависимость сопротивления такой пленки.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАРЯДОВ В НАНОЧАСТИЦАХ In_2O_3 В СМЕШАННЫХ ОКСИДАХ

Наночастицы In_2O_3 содержат донорные примеси, электронные энергетические уровни которых располагаются немного ниже дна зоны проводимости [5, 6]. В результате термической ионизации донорных примесей происходит поставка электронов в зону проводимости [7]. При помещении структурированной на наноуровне пленки In_2O_3 в воздушное пространство молекулы кислорода адсорбируются на поверхности наночастиц и диссоциируют. Образовавшиеся атомы O захватывают из зоны проводимости полупроводниковых частиц электроны, в результате чего их поверхность заряжается отрицательно [6], а плотность электронов проводимости у поверхности наночастицы заметно уменьшается. Поскольку проводимость структурированной на наноуровне

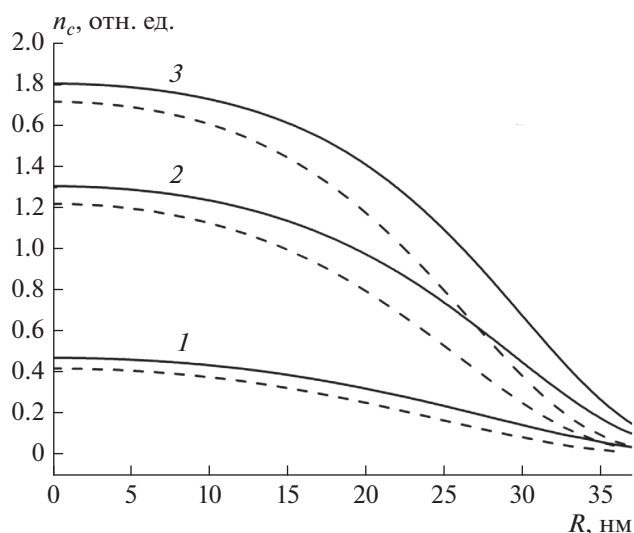


Рис. 1. Зависимость плотности электронов проводимости, n_c , от расстояния R до центра наночастицы при различных температурах T , К: 333 (1), 385 (2), 408 (3). Сплошные линии соответствуют распределению электронов проводимости в наночастице In_2O_3 с $R_0 = 37$ нм, а штриховыми линиями показаны изменения этого распределения при учете перехода атомов кислорода с поверхности нанокластеров CeO_2 с $r_0 = 3$ нм в системе CeO_2 (3 вес.%) – In_2O_3 (97 вес.%).

пленки обеспечивается переносом электронов из приповерхностных областей между соседними соприкасающимися наночастицами [8], то адсорбция кислорода на их поверхности резко уменьшает проводимость такой пленки.

В кристаллических пленках бинарной системы CeO_2 – In_2O_3 , полученных методом импрегнирования, нанокластеры церия с диаметрами в диапазоне 6–8 нм располагаются на поверхности наночастиц In_2O_3 [9, 10]. Кластеры оксида церия имеют высокую концентрацию центров адсорбции молекул O_2 – кислородных вакансий, гораздо большую, чем на наночастицах In_2O_3 [11]. Атомы кислорода за счет диффузии переходят с наночастицы CeO_2 на наночастицы In_2O_3 , тем самым увеличивая концентрацию поверхностных электронных ловушек – атомов О. Предполагается, что адсорбированные атомы кислорода и донорные примеси равномерно распределяются по поверхности и объему наночастиц.

Для нахождения распределения зарядов в наночастицах в бинарных наноконкомпозитах была записана и решена система балансных уравнений для концентраций молекул и атомов кислорода на поверхности наночастиц оксидов индия, $n_{\text{O}_2}^{(1)}$, $n_{\text{O}+\text{O}^-}^{(1)}$, и церия, $n_{\text{O}_2}^{(2)}$, $n_{\text{O}}^{(2)}$. Все полученные в данной работе параметры, найденные в результате подгонки к экспериментальным результатам, даны в

атомной системе единиц, и значения найденных величин физически разумны. В наночастицах In_2O_3 объемная плотность доноров $n_d = 1.25 \cdot 10^{-7}$ ($8.4 \cdot 10^{17}$ см $^{-3}$), их энергия ионизации $\epsilon_d = 1.1 \cdot 10^{-2}$ (0.3 эВ), энергия связи электрона на поверхностном атоме кислорода равна $\epsilon_0 = 2 \cdot 10^{-2}$ (0.54 эВ). Был использован ряд численных значений параметров для наночастицы оксида индия из работы [4]. Отметим, что расчеты, проведенные по методике, развитой в работе [3], показали весьма неоднородное распределение зарядов в наночастицах в образце In_2O_3 (сплошные кривые на рис. 1).

С увеличением температуры возрастает степень адсорбции молекул O_2 , которые впоследствии диссоциируют. Атомы кислорода оттягивают на себя электронную плотность, в результате чего распределение электронов вблизи края наночастицы становится неоднородным. Количество атомов О на поверхности, захватывающих электроны, растет с увеличением температуры быстрее концентрации электронов проводимости, поэтому неоднородность электронной плотности в наночастице в этом случае также возрастает.

Добавление малого количества молекул CeO_2 (3 вес.%) приводит к заметному изменению распределения плотности электронов в наночастицах In_2O_3 (штриховые линии на рис. 1). Действительно, диссоциация молекул кислорода на поверхности более сильного катализатора – оксида церия происходит эффективнее, чем на наночастицах оксида индия. В результате перетекания нейтральных атомов кислорода с поверхности нанокластеров оксида церия на наночастицы оксида индия поверхностная плотность кислородных электронных ловушек увеличивается, что приводит к заметному уменьшению приповерхностной плотности электронов проводимости. Изменение распределения последних в наночастице In_2O_3 , содержащей на своей поверхности наночастицы CeO_2 радиусом $r_0 = 3$ нм, при $\epsilon_{dis}^{(1)} = 1.48$ эВ и $\epsilon_{dis}^{(2)} = 1.47$ эВ показано на рис. 1. Здесь $\epsilon_{dis}^{(1)}$ и $\epsilon_{dis}^{(2)}$ – энергии диссоциации молекул кислорода на поверхностях оксидов индия и церия соответственно. Все остальные параметры для двух поверхностей одинаковы.

ПРОВОДИМОСТЬ СМЕШАННЫХ ОКСИДОВ

Проводимость полупроводниковой структурированной на наноуровне пленки определяется контактами между наночастицами и пропорциональна, как указано в работе [8], приповерхностной плотности электронов проводимости. Уже при температуре 400 К энергии теплового возбуждения достаточно, чтобы значительная часть донорных вакансий в наночастице In_2O_3 была

ионизована. Действительно, при энергии донорного уровня $\epsilon_v = 0.15$ эВ и температуре 400 К эта доля равна $\exp\{-\epsilon_v/2kT\} \approx 0.11$. Будем использовать эту величину при расчете классической активационной проводимости образца. Что касается возможности туннельного тока при переносе электрона между анионом кислорода на одной наночастице и нейтральным атомом на другой, то вероятностью этого процесса можно пренебречь [12].

Локальный ток между соседними наночастицами пропорционален разности электронных потоков, пересекающих границы зерен справа налево и слева направо. То есть ток пропорционален разности потенциалов δU между ними. Нетрудно показать, что проводимость образца равна

$$\Sigma = 2en_c(R_0, T)s/(\pi R_0)v, \quad (1)$$

где s – контактная область между двумя наночастицами, e – абсолютный заряд электрона, R_0 – радиус наночастиц оксида индия, v – тепловая скорость электрона, $n_c(R_0, T)$ – концентрация электронов проводимости при температуре T .

Результаты расчета температурной зависимости сопротивления структурированного на наноразмерном уровне образца In_2O_3 по формуле (1) приведены на рис. 2. Здесь использованы параметры, при которых проводился расчет зависимости плотности электронов проводимости от расстояния до центра наночастицы (рис. 1). Подгоночное значение сопротивления, соответствующее экспериментальному при температуре $T = 330$ К, подбиралось путем варьирования коэффициента прилипания, энергий диссоциации, десорбции и частоты колебаний O_2 в адсорбционной яме.

Добавление к оксиду индия даже небольших количеств CeO_2 приводит к увеличению сопротивления бинарных металлоксидных пленок [14]. Так, сопротивление для системы, содержащей 3% CeO_2 , при температуре 360 °С уже составляет 200 кОм, в то время как для пленки из наночастиц чистого оксида индия оно не превышает 7–9 кОм. Это увеличение сопротивления связано с резким уменьшением приповерхностной плотности электронов проводимости в наночастицах In_2O_3 (см. выше рис. 1).

При дальнейшем повышении содержания CeO_2 с 10% до 60% наблюдается резкий скачок сопротивления пленки, которое уже при содержании CeO_2 20–40% достигает 60 МОм (величины, близкой к сопротивлению пленки чистого наноразмерного кристаллического CeO_2). Большое число малых нанокластеров CeO_2 , расположенных на поверхности наночастиц оксида индия, перекрывает протекание тока между этими наночастицами. Соответственно, сопротивление уже при содержании оксида церия свыше 10% в наноконкомпозитной пленке резко возрастает, прибли-

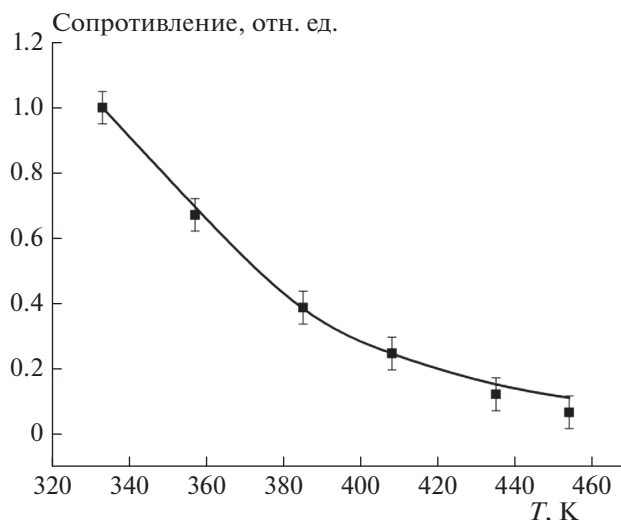


Рис. 2. Экспериментальная [13] (■) и теоретическая (сплошная линия) зависимости сопротивления от температуры пленки In_2O_3 . Расчеты проводились для значения $r_0 = 37$ нм.

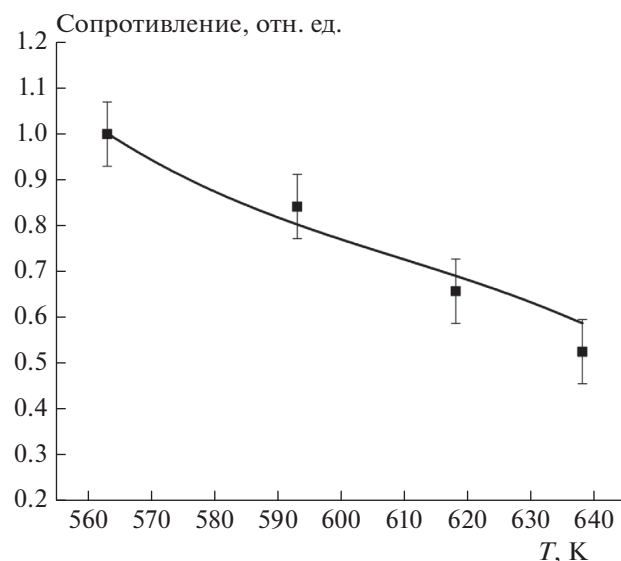


Рис. 3. Температурная зависимость сопротивления на воздухе наноконкомпозитной пленки 3% CeO_2 – 97% In_2O_3 : ■ – эксперимент, сплошная линия – теория.

жаясь к сопротивлению наноразмерного кристаллического CeO_2 , в котором очень мало электронов проводимости.

Проводимость композитной пленки 3% CeO_2 – 97% In_2O_3 в температурном интервале от 280 до 400 °С растет с повышением температуры (см. рис. 3). Повышение температуры приводит к увеличению проводимости приблизительно в 2 раза [14].

На основе выражения (1) и стационарной системы уравнений для концентраций молекул и атомов кислорода на поверхности наночастиц ок-

сидов индия и церия получена кривая зависимости сопротивления композитной пленки, которая неплохо согласуется с экспериментом. Все физические параметры, соответствующие поверхности наночастицы оксида индия, остаются в данном случае теми же, что и при построении кривой сопротивления, представленной на рис. 2. Приведем только значения величин, соответствующих процессам на поверхности нанокластера оксида церия: энергия диссоциации $\epsilon_{dis}^{(2)} = 4.4 \cdot 10^{-2}$ (1.19 эВ), энергия десорбции $\epsilon_{dis}^{(2)} = 2.5 \cdot 10^{-2}$ (0.68 эВ); энергия связи атома кислорода в локальной потенциальной яме равна $\epsilon_a^{O(2)} = 2.1 \cdot 10^{-2}$ (0.57 эВ), коэффициент прилипания молекулы кислорода равен $\alpha_{O_2}^{(2)} = \alpha_0 \exp[\Delta/2kT]$ (см., например, монографию [15]). Здесь $\alpha_0 = 3.055 \cdot 10^{-10}$ и $\Delta \approx 1$ эВ – глубина приповерхностной ямы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Нанокластеры оксида церия при их малой весовой концентрации являются поставщиками нейтральных атомов кислорода на поверхность наночастиц оксида индия, что приводит к уменьшению проводимости нанокомпозита $\text{CeO}_2\text{--In}_2\text{O}_3$ при увеличении концентрации CeO_2 . Учтено перетекание нейтральных атомов кислорода с нанокластеров CeO_2 на наночастицы In_2O_3 , что увеличивает неоднородность распределения электронов проводимости в наночастице In_2O_3 . Поскольку приповерхностная плотность электронов определяет проводимость образца, то в бинарной системе $\text{CeO}_2\text{--In}_2\text{O}_3$ проводимость уменьшается. При моделировании химических процессов, происходящих на наночастицах и нанокластерах, величины, входящие в систему балансных уравнений, были подобраны так, чтобы теоретическая температурная зависимость сопротивления совпадала с экспериментальной. Хотя величины подгоночных параметров оказались физически допустимыми, но в дальнейшем, при описания сенсорного эффекта в бинарной системе $\text{CeO}_2\text{--In}_2\text{O}_3$, бу-

дет проведен расчет энергетических параметров, описывающих адсорбцию, десорбцию и диссоциацию молекул кислорода.

Работа выполнена за счет субсидии, выделенной ФИЦХФ РАН на выполнение государственного задания по теме “Фундаментальные основы создания наноструктурированных систем нового поколения с уникальными эксплуатационными свойствами” (АААА-А18-118012390045-2), и грантов Российского фонда фундаментальных исследований № 19-37-90016 и № 19-07-00141а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Scanlon M., Peljo P., Mendez M. et al.* // Chem. Sci. 2015. V. 6. P. 2705.
2. *Kottmann J., Martin O., Smith D. et al.* // New J. Phys. 2000. V. 2. P. 27.
3. *Kozhushner M.A., Lidskii B.V., Oleynik I.I. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2015. V. 119. P. 16286.
4. *Боднева В.Л., Кожушнер М.А., Посвянский В.С. и др.* // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 1. С. 75.
5. *Yamazoe N.* // Sens. and Actuators, B. 2005. V. 108. P. 2.
6. *Yamazoe N., Shimanoe K.* // J. Sensors. 2009. V. 138. P. 1.
7. *Prathap P., Gowri Devi G., Subbaiah Y.P.V. et al.* // Curr. Appl. Phys. 2008. V. 8. P. 120.
8. *Kozhushner M.A., Trakhtenberg L.I., Landerville A.C., Oleynik I.I.* // J. Phys. Chem. C. 2013. V. 117. P. 11562.
9. *Герасимов Г.Н., Грехов М.М., Громов В.Ф. и др.* // Хим. физика. 2018. Т. 37. С. 67.
10. *Gerasimov G., Gromov V., Ikim M. et al.* // Sens. and Actuators, B. 2019. V. 279. P. 22.
11. *Suzuki T., Kosacki I., Anderson H.U.* // Solid State Ionics. 2002. V. 151. P. 111.
12. *Bodneva V., Ilegbusi O., Kozhushner M. et al.* // Sens. and Actuators, B. 2019. V. 287. P. 218.
13. *Бельшева Т.В., Гатин А.К., Гришин М.В. и др.* // Хим. физика. 2015. Т. 34. С. 56.
14. *Иким М.Н.* Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: ИХФ РАН, 2017.
15. *Goldanskii V.I., Trakhtenberg L.I., Fleurov V.N.* Tunneling Phenomena in Chemical Physics. N.Y.: Gordon and Breach Sci. Publ., 1989.