

01,12

Зарядовое состояние неупорядоченной системы металлических наночастиц

© Д.С. Ильющенко, В.М. Кожевин, С.А. Гуревич

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

E-mail: dmitry@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 30 марта 2015 г.)

Проведено численное моделирование зарядового состояния структур, состоящих из металлических наночастиц, расположенных в случайном порядке в пределах одного слоя. Рассматривается случай, когда отсутствуют внешние электрические поля и заряды на частицах возникают в результате термостимулированных туннельных переходов электронов между частицами. Для структур с различной объемной долей частиц, при различных значениях диэлектрической проницаемости и температуры окружающей среды, получены значения средней величины и амплитуды флуктуаций плотности заряда, рассчитаны температурные зависимости доли заряженных частиц. Показано, что процессы релаксации заряда существенно различаются в структурах с исходно нейтральными частицами и в исходно перезаряженных структурах, что приводит к различию квазистационарного зарядового состояния таких структур.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ № НК 14-29-04050/14, программы ОФН РАН „Новые материалы и структуры“, Министерства образования и науки РФ по соглашению № 14.613.21.0014.

1. Введение

Исследованию электрических свойств неупорядоченных систем, состоящих из металлических наночастиц, случайным образом расположенных в объеме структуры, посвящено значительное число работ [1–6]. Если объемная доля проводящей фазы в системе меньше некоторой критической величины, то большинство частиц не контактирует с соседями, при этом между частицами может происходить перенос зарядов за счет туннелирования электронов под барьерами, образованными диэлектрическими зазорами между частицами. Вероятность туннелирования зависит от размера зазоров, высоты туннельных барьеров, а также от разности энергии электрона в начальном и конечном состояниях — энергии активации перехода. В рассматриваемых системах в энергию активации значительный вклад вносит кулоновская энергия, связанная с изменением заряда частиц при туннелировании. Для оценки этого вклада часто используется величина зарядовой энергии одиночной частицы $E_c = e^2/4\pi\epsilon_0\epsilon r$, где e — заряд электрона, ϵ — диэлектрическая проницаемость среды, r — радиус частицы [7]. При размере частицы порядка нескольких нанометров величина зарядовой энергии составляет порядка 1 eV, что значительно больше тепловой энергии (kT). По этой причине можно было бы ожидать, что вероятность туннелирования электронов в системе наночастиц будет крайне малой. Однако в реальных неупорядоченных структурах средняя величина энергии активации значительно меньше зарядовой энергии изолированной частицы, что приводит к существенному увеличению вероятности туннелирования. Основная причина этого состоит во взаимной поляризации частиц, которая проявляется тем сильнее, чем выше плотность частиц в структуре [8].

Увеличение плотности частиц означает уменьшение размеров зазоров между частицами, что также ведет к росту вероятности туннелирования. Помимо поляризационных эффектов, дополнительный вклад в снижение энергии активации вносит наличие „энергетического беспорядка“ в системе частиц. В числе источников энергетического беспорядка рассматривались такие факторы, как разброс размеров частиц [9], вариации работы выхода, обусловленные различием формы частиц [10] или размерной зависимостью положения нижних энергетических уровней электронов [4,11]. В зависимости от метода изготовления и структурных характеристик системы названные причины могут давать различный вклад в энергию активации и, соответственно, электрические свойства структур будут различными. Если вариации размеров и формы частиц можно свести к минимуму, то случайный характер расположения частиц является фундаментальным свойством рассматриваемых неупорядоченных систем.

При конечной температуре и в отсутствие внешних электрических полей в неупорядоченной системе частиц происходят термостимулированные туннельные переходы электронов, в результате чего устанавливается равновесное зарядовое состояние, в котором имеются нейтральные частицы, а также определенное количество заряженных частиц [5]. В равновесии количество заряженных частиц определяется вероятностью туннельных переходов, и поэтому оно растет при увеличении плотности частиц. Количество заряженных частиц возрастает также при увеличении температуры и степени энергетического беспорядка в системе.

В большинстве упомянутых выше работ изучались особенности плотности состояний в неупорядоченных системах из проводящих частиц, транспортные свойства

таких систем, анализировались температурные зависимости проводимости. Вопрос о зарядовом состоянии систем затрагивался в работах [4,5], однако до настоящего времени исследованиям зависимости плотности и характера распределения зарядов от параметров структуры не уделялось должного внимания. В то же время информация о плотности и характере распределения зарядов металлических наночастиц может иметь первостепенное значение для оптимизации свойств таких структур в целом ряде областей практического применения. Например, как было показано в [12], при использовании структур из металлических наночастиц в качестве катализаторов химических процессов оптимизация зарядового состояния приводит к весьма существенному повышению каталитической активности.

Настоящая работа посвящена анализу зарядового состояния неупорядоченных систем металлических наночастиц. В качестве модельной рассматривается структура, состоящая из одного частично заполненного слоя частиц, расположенного в однородной диэлектрической среде. В рассматриваемой системе все частицы имеют одинаковый размер, что соответствует структурам с предельно малой дисперсией размеров частиц, получаемым, например, с помощью технологии, описанной в [13]. Предполагается, что единственным источником беспорядка в системе является случайное расположение частиц. Данный подход позволяет выделить вклад основного неустранимого источника беспорядка в рассматриваемых системах.

В работе получены значения средней плотности зарядов для структур с различной объемной долей металлических наночастиц при различных температурах и при различных значениях диэлектрической проницаемости окружающей среды. Рассматриваются особенности пространственного распределения зарядов, а также флуктуации зарядов, приводящие к отклонению плотности заряженных частиц от среднего значения.

2. Модель

Анализ зарядового состояния неупорядоченной системы металлических наночастиц проводился методом численного моделирования на основе подхода, развитого в [14,15]. Рассматриваются структуры в виде одного слоя одинаковых металлических наночастиц сферической формы с радиусом r . Предполагается, что все частицы состоят из металлического ядра и тонкой оболочки окисла на поверхности толщиной Δ . В пределах слоя частицы расположены в случайном порядке и вся структура, состоящая из N частиц, занимает объем, равный $2r \times L \times L$, где L — размер системы частиц в плоскости слоя. Размер системы выбирается в соответствии с заданной объемной долей частиц η согласно выражению $L = r \sqrt{\frac{2}{3} \pi N / \eta}$. Окружающая частицы среда считается однородной, имеющей диэлектрическую проницаемость ϵ .

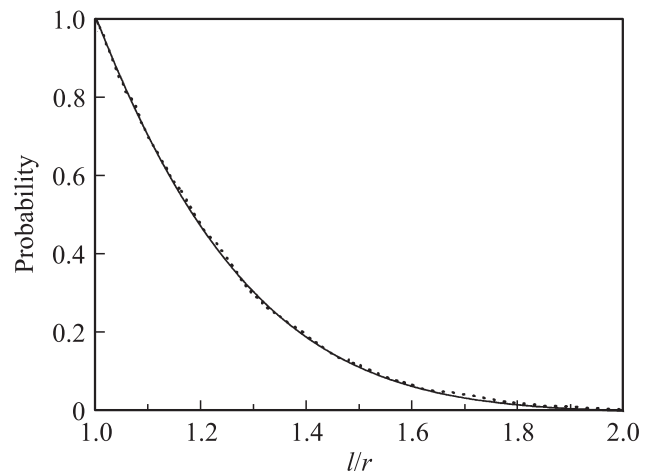


Рис. 1. Распределение расстояний (l) от центра частицы до поверхности ближайшей соседней частицы (r — радиус частиц). Расчет по методу бильярда (точки) и расчет по формуле (1) (сплошная кривая). Объемная доля частиц $\eta = 0.20$.

Для анализа зарядового состояния системы в качестве первого шага необходимо реализовать численную процедуру случайной расстановки частиц. Для этого использовался метод „бильярда“, заключающийся в следующем. Вначале частицы помещаются в центры ячеек регулярной решетки, период которой в плоскости слоя определяется по формуле $a = L\sqrt{N}$. Затем каждой частице приписывается случайный вектор скорости в плоскости, и производится расчет траекторий одновременного движения всех частиц. Определяется время первого столкновения в системе, и производится пересчет дальнейшего движения всех частиц после первого столкновения. При этом определяется момент времени следующего ближайшего столкновения, после которого траектории движения всех частиц вновь пересчитываются, и такой процесс многократно повторяется. Все столкновения частиц, в том числе столкновения со стенками, ограничивающими структуру, считаются абсолютно упругими. После большого числа столкновений в системе, обычно порядка 10^7 , формируется случайная расстановка частиц, которая используется в дальнейших расчетах. Отметим, что из-за наличия на поверхности частиц тонкой диэлектрической оболочки толщиной Δ в полученных расстановках зазор между металлическими ядрами соседних частиц не может быть меньше 2Δ .

По результатам расчета случайных расстановок строились гистограммы распределения расстояния между соседними частицами. На рис. 1 в качестве примера представлен график распределения вероятности того, что расстояние от центра одной частицы до поверхности ближайшей соседней частицы равно заданной величине (l) (распределение рассчитано для системы с объемной долей частиц $\eta = 0.2$). Отметим, что при заданной объемной доле частиц и достаточно большом количестве частиц в системе распределения, построенные для различных случайных расстановок, практически

совпадают. Эти результаты хорошо согласуются с результатами работы [16], в которой для расстановки случайно расположенных на плоскости абсолютно упругих дисков было получено выражение

$$p(x) = \exp\left(\eta(x-1) - \frac{4\eta}{(1-\eta)^2}(x^2-1)\right), \quad x > 1, \quad (1)$$

где $p(x)$ — вероятность отсутствия других дисков в области радиусом x относительно центра заданного диска. Зависимость, построенная по формуле (1), приведена на рис. 1 для сравнения.

Для описания процессов туннельного переноса зарядов в структуре с заданным положением частиц использовалось выражение для вероятности перехода электрона с частицы i на частицу j [2]

$$\Gamma_{i \rightarrow j} = \alpha \exp(2\chi d_{ij}) \frac{\Delta E_{ij}}{\exp(\Delta E_{ij}/kT) - 1}, \quad (2)$$

где α — коэффициент, определяемый формой частиц, χ — туннельный фактор, d_{ij} — расстояние между поверхностями металлических ядер частиц i и j , T — температура. Поскольку предполагается, что металлические ядра частиц покрыты оболочкой из окисла, при касании частиц минимальная величина d_{ij} в системе равна 2Δ . Энергия активации ΔE_{ij} прыжка $i \rightarrow j$ вычислялась согласно

$$\Delta E_{ij} = E_i^+ + E_j^- - e^2 C_{ij}^{-1}, \quad (3)$$

где E_i^\mp — энергии одноэлектронных возбуждений в системе частиц, т.е. энергии, необходимые для того, чтобы добавить на частицу i один электрон ($-$) или, соответственно, удалить его с частицы ($+$). В выражении (3) C_{ij}^{-1} — обратная матрица емкостей системы. Поскольку в нашем случае расстояния между частицами сопоставимы с их размером и частицы нельзя рассматривать как точечные заряды, элементы обратной матрицы емкостей вычислялись с учетом поправок, вызванных поляризацией частиц в дипольном приближении [8]. Энергии E_i^\mp вычислялись, используя подход, описанный в работе [15]:

$$E_i^\mp = \frac{e^2}{2} C_{ii}^{-1} (1 \mp 2n_i) \mp e^2 \sum_{i \neq j} C_{ij}^{-1} n_j, \quad (4)$$

где n_i — исходное число электронов на гранулах.

В процессе моделирования, на каждом шаге, для текущего зарядового состояния системы рассчитывались вероятности всех возможных переходов электронов с гранулы на гранулу, согласно выражениям (2)–(4). Далее в соответствии с полученными вероятностями методом Монте-Карло выбирался конкретный переход $i \rightarrow j$ [17]. После осуществления выбранного перехода все вероятности пересчитывались в соответствии с новым зарядовым состоянием и, согласно полученным вероятностям, осуществлялся новый переход. Процедура многократно повторялась до тех пор, пока в системе не произойдет перераспределение зарядов и не установится квазистационарное зарядовое состояние.

3. Результаты и обсуждение

Обсуждавшийся подход использовался для расчетов зарядового состояния систем с различным набором параметров. Рассматривались структуры, состоящие из 1600 одинаковых металлических наночастиц сферической формы, радиус частиц принимался равным 3 нм, толщина окисной оболочки на поверхности частиц $\Delta = 0.3$ нм. Рассматривались структуры с объемной долей частиц $\eta = 0.20, 0.33$ или 0.45 ; величина диэлектрической проницаемости окружающей среды варьировалась от $\varepsilon = 4$ до $\varepsilon = 10$.

Вначале рассчитывалась случайная расстановка частиц в пределах одного слоя. Для каждой из полученных расстановок рассчитывались элементы обратной матрицы емкостей (точность расчетов составляла порядка 1%). Затем, принимая в качестве исходного нейтральное состояние всех частиц, проводился расчет распределения зарядов в системе. В процессе счета контролировалось изменение суммарной (по всей системе) величины заряда одного знака, и расчет проводился до тех пор, пока средняя величина этого заряда не достигала квазистационарного значения. Расчеты показывают, что при достижении квазистационарного состояния в системе продолжают происходить туннельные переходы электронов между частицами, в результате чего количество заряженных частиц флуктуирует, однако среднее число заряженных частиц остается постоянным. Отметим, что при выбранных параметрах рассматриваемой системы в результате межчастичных переходов электронов частицы оказывались в основном однократно заряженными. Двукратно заряженные частицы появляются, например, в структуре с объемной долей частиц $\eta = 0.33$, при величине диэлектрической проницаемости $\varepsilon = 6$ и при относительно высокой температуре $T = 300$ К (рис. 2). В этом случае доля двукратно заряженных частиц не превышала 10% от полного количества заряженных частиц. Во всех случаях суммарный заряд одного знака соответствовал полному заряду противоположного знака, т.е. система частиц в целом была нейтральной.

Как видно на рис. 2, характерная особенность картины распределения зарядов состоит в том, что в ней преобладают диполи из близко расположенных частиц с противоположными зарядами. Эти диполи появляются за счет переходов электронов с одной нейтральной частицы на соседнюю нейтральную частицу и аннигилируют при обратном переходе. Указанные переходы являются основными процессами „движения зарядов“ в системе. Однако в некоторых случаях заряды образовавшихся диполей пространственно разделяются, что ведет к накоплению или уменьшению величины среднего заряда при изменении состояния системы (например, при изменении температуры).

Рис. 3 иллюстрирует масштаб флуктуаций заряда в квазистационарном состоянии системы ($\eta = 0.33, \varepsilon = 6, T = 300$ К). Приведенное распределение хорошо описывается гауссовой функцией со средней долей (по-

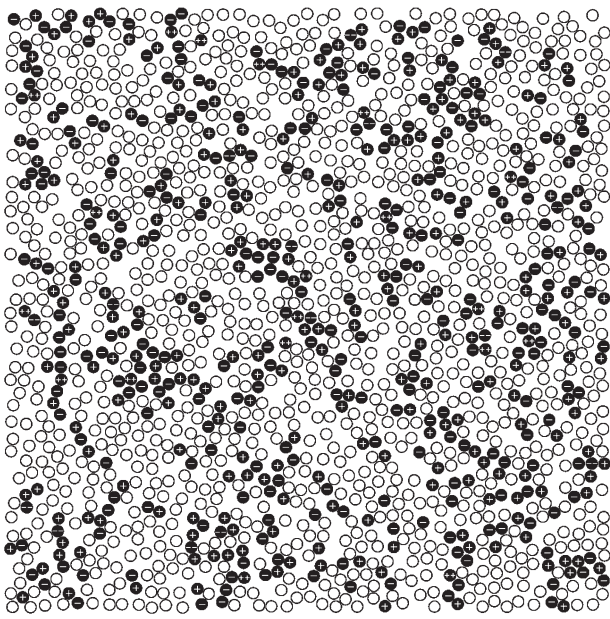


Рис. 2. Распределение зарядов в пленке с объемной долей частиц $\eta = 0.33$, радиус частиц $r = 3$ nm, толщина диэлектрической оболочки частиц $\Delta = 0.3$ nm, диэлектрическая проницаемость $\varepsilon = 6$, $T = 300$ K.

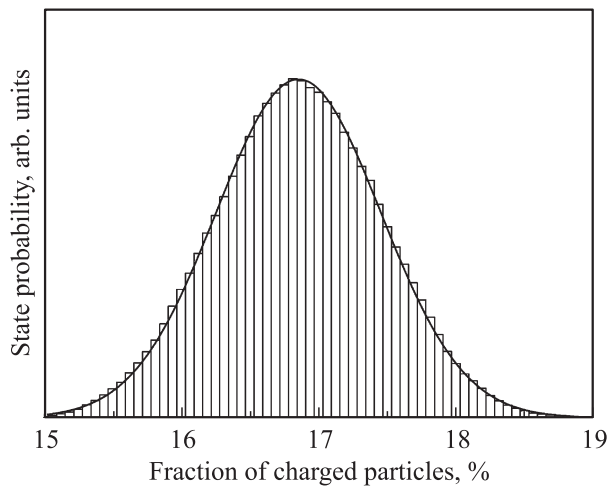


Рис. 3. Гистограмма распределения вероятности для доли заряженных частиц в системе и соответствующее ей нормальное распределение с математическим ожиданием 16.85% и среднеквадратичным отклонением 0.60%. Расчет для системы с $\eta = 0.33$, $\varepsilon = 6$, $T = 300$ K.

ложительно) заряженных частиц 16.85% и среднеквадратичным отклонением от среднего значения 0.60%. В таблице приведены данные о средней величине и среднеквадратичном отклонении доли заряженных частиц в системе, полученные в результате численного моделирования для структур с объемной долей частиц $\eta = 0.20$, 0.33 и 0.45 при различных значениях диэлектрической проницаемости $\varepsilon = 4, 6, 8$ и 10, при $T = 300$ K. Приведенные данные показывают, что, как и

ожидалось, при заданной температуре доля заряженных частиц в структуре увеличивается при увеличении плотности частиц, а также при увеличении диэлектрической проницаемости окружающей среды.

| ε | η | | |
|---------------|-----------------|------------------|------------------|
| | 0.20 | 0.33 | 0.45 |
| 4 | 0.28 ± 0.13 | 2.21 ± 0.31 | 5.87 ± 0.50 |
| 6 | 1.88 ± 0.31 | 8.47 ± 0.55 | 13.85 ± 0.66 |
| 8 | 4.47 ± 0.45 | 13.41 ± 0.59 | 19.13 ± 0.68 |
| 10 | 6.98 ± 0.53 | 17.59 ± 0.68 | 23.14 ± 0.72 |

ожидалось, при заданной температуре доля заряженных частиц в структуре увеличивается при увеличении плотности частиц, а также при увеличении диэлектрической проницаемости окружающей среды.

Расчеты показывают, что увеличение плотности частиц приводит, вследствие эффектов взаимной поляризации, к уменьшению величин энергии активации ΔE_{ij} , входящих в выражение (2) для вероятности перехода. Уменьшение энергии активации ΔE_{ij} происходит также при увеличении диэлектрической проницаемости окружающей среды. В результате уменьшения энергии активации увеличивается вероятность переходов электронов с нейтральных частиц на соседние нейтральные частицы и одновременно уменьшается вероятность обратного перехода, что и приводит к увеличению доли заряженных частиц. Было также установлено, что отношение характерных времен нахождения наночастиц в заряженном и нейтральном состояниях хорошо коррелирует с данными о доле заряженных наночастиц в системе в квазистационарном состоянии.

На рис. 4 приведены зависимости доли заряженных частиц от температуры, рассчитанные для различных значений объемной доли частиц. Как видно на рисунке,

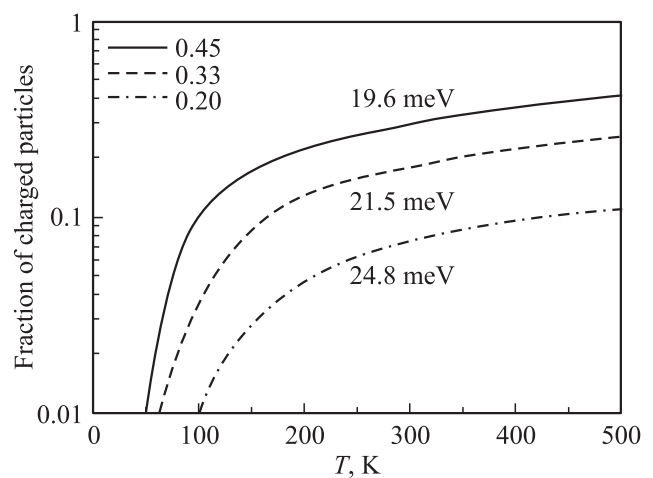


Рис. 4. Температурные зависимости доли заряженных частиц в системах с объемной долей частиц $\eta = 0.20, 0.33$ и 0.45. Величины энергии активации указаны у каждой кривой.

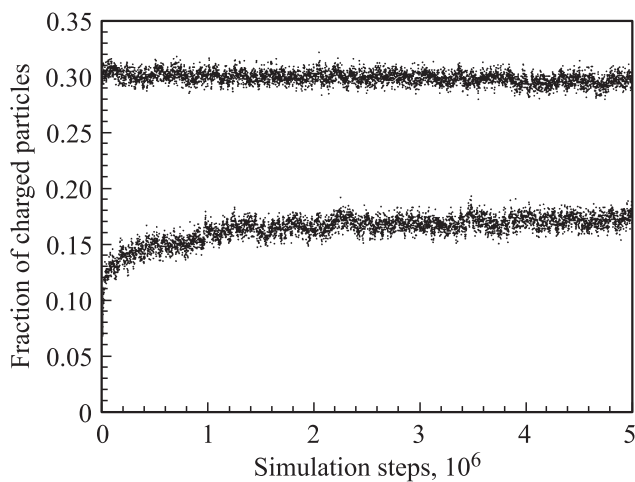


Рис. 5. Изменение доли заряженных частиц в процессе счета (зависимость от количества шагов) для системы исходно нейтральных частиц (нижняя кривая) и для перезаряженной системы с исходной долей заряженных частиц 35% (верхняя кривая). В обоих случаях объемная доля частиц в пленке $\eta = 0.33$, $\varepsilon = 6$, $T = 300$ К.

в системе с заданной объемной долей частиц имеется определенный „порог“ по температуре, ниже которого число заряженных частиц крайне мало. При увеличении температуры число заряженных частиц быстро растет. За исключением области вблизи порога, полученные кривые хорошо описываются активационной зависимостью с энергией активации, зависящей от объемной доли частиц (величины энергии активации для структур с различной объемной долей частиц указаны на рисунке).

Помимо свойств квазистационарного зарядового состояния нейтральных структур изучались процессы релаксации заряда в структурах, исходно „перезаряженных“ относительно стационарного уровня. На рис. 5 показан процесс выхода заряда на квазистационарное состояние для структуры, в исходном состоянии которой все частицы не заряжены, в сравнении с процессом релаксации заряда в исходно перезаряженной структуре. Интересно отметить, что квазистационарные уровни заряда, достигаемые в этих двух случаях, существенно различаются. Это обстоятельство можно объяснить наличием в системе в достаточной мере изолированных частиц или даже целых областей, заряд которых не может перейти в остальные области системы.

4. Заключение

Таким образом, в работе приведены результаты численного моделирования зарядового состояния структур, состоящих из металлических наночастиц заданного размера, случайным образом расположенных в пределах одного слоя. Показано, что в квазистационарном состоянии системы происходят флуктуации количества заряженных частиц относительно определенной вели-

чины среднего заряда, при этом количество отрицательных и положительных зарядов равно, и система в целом остается нейтральной. Расчеты показывают, что увеличение плотности частиц и/или диэлектрической проницаемости среды приводит к уменьшению энергии активации межчастичных переходов электронов. В результате частота переходов электронов из нейтральных частиц растет, а частота обратных переходов падает, что и приводит к увеличению количества зарядов в системе. Показано также, что зависимость доли заряженных частиц от температуры имеет активационный характер, с величиной энергии активации, зависящей от объемной доли частиц. Полученные результаты могут использоваться для оптимизации неупорядоченных металлических наноструктур в тех случаях, когда их свойства зависят от зарядового состояния, как, например, при использовании таких структур в качестве катализаторов химических процессов.

Список литературы

- [1] P. Sheng, B. Abeles, Y. Arie. *Phys. Rev. Lett.* **31**, 44 (1973).
- [2] B. Abeles, P. Sheng, M.D. Coutts, Y. Arie. *Adv. Phys.* **24**, 407 (1975).
- [3] J. Klafter, P. Sheng. *J. Phys. C* **17**, L93 (1984).
- [4] E. Cuevas, M. Ortuno, J. Ruiz. *Phys. Rev. Lett.* **71**, 1871 (1993).
- [5] Е.З. Мейлихов. *ЖЭТФ* **120**, 712 (2001).
- [6] A.A. Licalter. *Physica A* **291**, 144 (2001).
- [7] D.V. Averin, K.K. Likharev. In: *Mesoscopic Phenomena in Solids* / Ed. B. Al'tschuler, P. Lee, R. Webb. Elsevier, Amsterdam (1991). P. 169.
- [8] Д.А. Закгейм, И.В. Рожанский, С.А. Гуревич. Письма в *ЖЭТФ* **70**, 100 (1999).
- [9] S.T. Chui. *Phys. Rev. B* **43**, 14 274 (1991).
- [10] M. Pollak, C.J. Adkins. *Philos. Mag. B* **65**, 855 (1992).
- [11] Э.Л. Нагаев. *УФН* **162**, 49 (1992).
- [12] Т.Н. Ростовщикова, Е.С. Локтева, Н.Е. Кавалерская, С.А. Гуревич, В.М. Кожевин, Д.А. Явсин. *Теорет. и эксперим. химия* **49**, 37 (2013).
- [13] V.M. Kozhevnikov, D.A. Yavsin, V.M. Kouznetsov, V.M. Busov, V.M. Mikushkin, S.Yu. Nikonov, S.A. Gurevich, A. Kolobov. *J. Vac. Sci. Tech. B* **18**, 1402 (2000).
- [14] Д.А. Закгейм, И.В. Рожанский, И.П. Смирнова, С.А. Гуревич. *ЖЭТФ* **118**, 637 (2000).
- [15] D.A. Zakheim, I.V. Rozhanski, S.A. Gurevich. *Microel. Eng.* **69**, 646 (2003).
- [16] S. Torquato, B. Lu, J. Rubinstein. *Phys. Rev. A* **41**, 2059 (1990).
- [17] C. Jacoboni, L. Reggiani. *Rev. Mod. Phys.* **55**, 645 (1983).