

## Транспорт заряда в нанокompозитных структурах кремний-SiO<sub>2</sub>, кремний-TiO<sub>2</sub>

© Ю.С. Милованов, Г.В. Кузнецов, В.А. Скрышевский, С.М. Стюпан

Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко,  
01601 Киев, Украина

(Получена 17 декабря 2013 г. Принята к печати 11 марта 2014 г.)

Приведены результаты экспериментальных исследований дисперсных нанокompозитных систем кремний-SiO<sub>2</sub> и кремний-TiO<sub>2</sub>, отличающихся физико-химическими и диэлектрическими свойствами оксидных компонентов. Параметры нанокompозитных структур исследованы методами ИК-спектроскопии и импеданс-спектроскопии. Показано, что механизмы прохождения носителей заряда в таких структурах определяются как свойствами нанокристаллитов кремния и соответствующего оксида, так и процессами взаимодействия на межзеренных границах.

### 1. Введение

Композитные системы с диспергированными в диэлектрической оксидной среде нанокристаллитами кремния активно исследуются в связи с широкими возможностями применения в различных областях техники, например, при разработке фото- и электролюминесцентных приборов [1–5]. Кроме того, ультрадисперсные пористые системы на основе оксидных материалов с высоким значением отношения площади поверхности к объему являются привлекательными для применения в качестве различного типа адсорбентов, ионообменных материалов, сенсорных и каталитических устройств [6–9].

В настоящее время возрос интерес к исследованию свойств и методов изготовления структур с нанокремнием не только в матрицах на основе оксида SiO<sub>2</sub>, но и других оксидов (TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), являющихся перспективными материалами для создания наноструктур с различным распределением и свойствами дисперсной фазы [10–13]. В частности, нанокompозитные структуры на основе TiO<sub>2</sub> отличаются высокими оптическими и теплофизическими параметрами, химической стойкостью, способностью к насыщению активными органическими и неорганическими компонентами. Нанокристаллический кремний в таких композитах характеризуется особенностями взаимодействия с окружающей средой [14], что требует установления корреляций между зарядовым транспортом и химическими процессами на поверхности и межфазных границах.

Важным фактором воздействия на поверхность нанокристаллического кремния и межфазные границы раздела в подобных композитных структурах является вода. Нанодисперсные оксиды TiO<sub>2</sub> при размерах частиц до ~ 10 нм при контакте с водой способствуют формированию поверхностных ОН групп с высокой реакционной активностью [15,16]. Самогенерация при адсорбции молекул воды возбужденных состояний определяет реакции образования поверхностных дефектов и соответствующих каналов прохождения заряда [17]. Очевидно, что влияние водной среды может служить одним из эффективных инструментов изучения особенностей

образования промежуточных гидратированных слоев на межфазных границах кремний-оксид в нанокompозитных структурах с различными типом и химическим составом оксидной фазы.

В данной работе представлены результаты сравнительного исследования свойств нанокompозитных дисперсных систем Si-SiO<sub>2</sub> и Si-TiO<sub>2</sub> при взаимодействии с водой. Исследования проведены методами импедансной спектроскопии и ИК-спектроскопии.

Метод импеданс-спектроскопии позволяет получить прямую информацию об электрофизических свойствах гетерогенных композитных систем, качественно и количественно учесть вклады в проводимость объема нанокристаллита, его поверхности и межкристаллитной границы и широко применяется в прикладных и фундаментальных исследованиях [18,19]. Для однозначного определения электрофизических параметров различных элементов наноструктуры весьма эффективными являются дополнительные исследования оптическими методами, в частности методом ИК-спектроскопии [20,21]. Исследование характеристических полос поглощения позволяет осуществлять по колебательным спектрам качественный и количественный анализ различий в нанокompозитных структурах с различными оксидами.

### 2. Методика эксперимента

Исследовались прессованные композиты на основе порошков кремния и соответствующих оксидов SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>.

Порошки нанокристаллического кремния изготавливали методом механического измельчения в шаровой мельнице кристаллического *p*-Si:В с удельным сопротивлением 2–5 Ом·см. Для сужения распределения по размерам порошков Si применяли метод седиментации [22]. Средний размер полученных нанокристаллитов кремния составлял ~ 100 нм.

В качестве исходных порошков оксида кремния применяли высокодисперсный кремнезем SiO<sub>2</sub>, полученный методами золь-гель технологии. Применялся одноступенчатый процесс синтеза кремнезема с щелочным ката-

лизатором [5]. Метод позволяет формировать порошки оксида кремния с высокой гомогенностью в диапазоне размеров 20–30 нм.

Для синтеза порошков оксида TiO<sub>2</sub> использовали методы гидролиза — осаждения солей, обеспечивающие узкое распределение формируемых зерен по размерам. Наноразмерные порошки TiO<sub>2</sub> синтезировали методом комбинированного соосаждения нагретых спиртово-водных растворов соответствующих солей с использованием уксусной кислоты в качестве катализатора [23]. После этапов сушки на воздухе при 120°C и прокалывания в течение 1 часа при 450°C получали порошки со средним размером частиц TiO<sub>2</sub> 20–30 нм.

Для исследования ИК-спектров пропускания дисперсных композитных структур создавали структуры из смеси порошков кремния Si, оксида SiO<sub>2</sub> или TiO<sub>2</sub> и бромид калия (KBr) в массовом соотношении 1:1:50. ИК-спектры пропускания измерялись с помощью фурье-спектрометра Perkin Elmer Sprettrum BXII в диапазоне 400–4000 см<sup>-1</sup>.

Компактированные образцы дисперсных нанокompозитных структур Si + SiO<sub>2</sub> и Si + TiO<sub>2</sub> для импедансных исследований изготавливали на основе смеси исходных порошков кремния, соответствующего оксида SiO<sub>2</sub> или TiO<sub>2</sub> и тефлона (в качестве связующего вещества) в массовом соотношении 2:2:1. После неоднократного перемешивания в агатовой ступке из смеси порошков кремния и соответствующего оксида формировали композитные структуры в виде цилиндрических таблеток толщиной 1–2 мм и диаметром 10 мм. Компактирование образцов выполняли с помощью гидравлического пресса при давлении до 6 · 10<sup>7</sup> Па. Полученные таблетки отжигали при температуре 450°C для удаления связующего вещества.

Увлажнение дисперсных структур осуществляли методом пропитки в воде (нанесение на поверхность образца ~ 1 мл H<sub>2</sub>O при 25°C). После увлажнения часть образцов отжигали при 1000°C в течение 10 мин.

Измерение импеданса осуществляли на переменном сигнале с использованием измерителя иммитанса E7-20. Исследования выполняли при T = 25°C в интервале частот от 25 Гц до 1 МГц. Амплитуда переменного измерительного сигнала не превышала 40 мВ. Погрешность измерений не превышала 5%. Анализ импедансных спектров осуществляли в рамках модели последовательно связанных параллельных эквивалентных схем с использованием процедуры обработки экспериментальных данных с помощью ZView2.

### 3. Результаты и обсуждение

#### 3.1. ИК-спектры структур кремний-SiO<sub>2</sub>, кремний-TiO<sub>2</sub>

На рис. 1 показаны результаты исследований ИК-спектров дисперсных систем Si + SiO<sub>2</sub>.

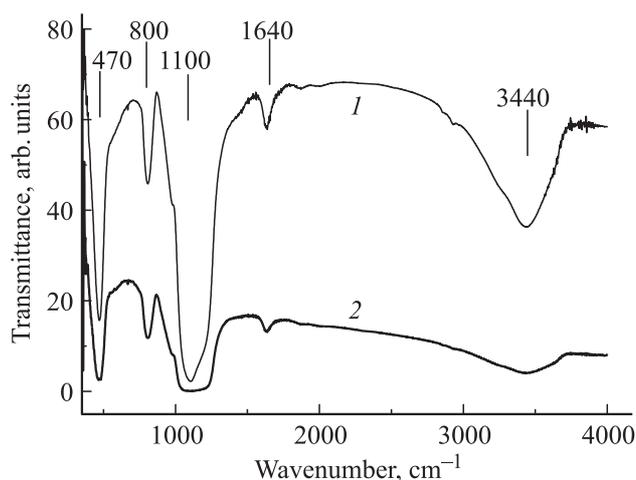
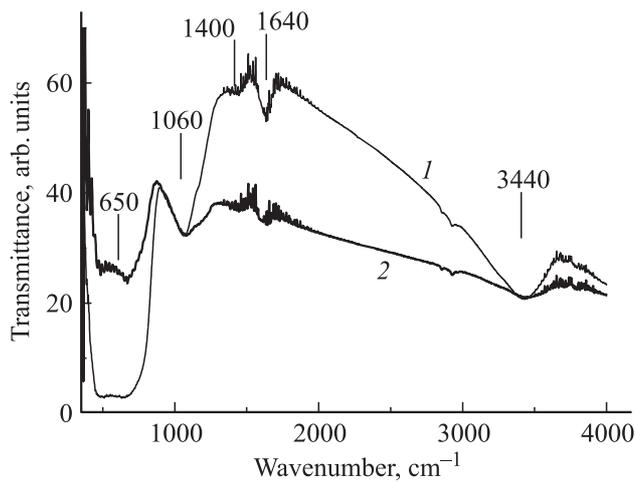


Рис. 1. ИК-спектры композитных образцов кремний-SiO<sub>2</sub>: 1 — образцы дисперсного SiO<sub>2</sub>, 2 — свежеприготовленные композиты Si + SiO<sub>2</sub>.

В структурах на основе чистых порошков оксида кремния SiO<sub>2</sub> (рис. 1, кривая 1) в исследуемом диапазоне наблюдается следующая совокупность полос поглощения: 470, 800, 1100, 1640, 3440 см<sup>-1</sup>. Идентифицированные полосы характерны для нанокристаллических систем на основе SiO<sub>2</sub> и обусловлены связями атомов Si с атомами кислорода, гидроксильных групп [21,24].

Колебания при 470 и 800 см<sup>-1</sup> определяются деформационными колебаниями качания и изгиба структурных мостиков Si-O-Si, характерных для кристаллитов SiO<sub>2</sub> [21]. Широкая полоса поглощения при 1000–1200 см<sup>-1</sup> с максимумом поглощения при 1100 см<sup>-1</sup> обусловлена поперечно-продольными валентными колебаниями связей Si-O-Si в SiO<sub>x</sub> (0 < x < 2), что указывает на оксидную природу объема и межзеренных границ частиц SiO<sub>2</sub>. Строение и форму данной полосы поглощения связывают с возникновением колебаний связи поверхностный катион–кислород различной прочности, а ее положение зависит от дисперсности и размера нанокристаллитов [25]. Полоса поглощения при 1640 см<sup>-1</sup> обусловлена присутствием молекул адсорбированной воды в пористом оксиде. Широкую полосу поглощения 3300–3600 см<sup>-1</sup> с максимумом при ~ 3350 см<sup>-1</sup> обычно связывают с деформационными колебаниями адсорбированных молекул паров воды атмосферы. Адсорбция молекул воды сопровождается интенсивной гидратацией поверхности кремниевых нанокристаллитов и появлением в ИК-спектрах соответствующих полос поглощения гидроксильных групп OH и адсорбированных молекул H<sub>2</sub>O.

В ИК-спектрах нанокompозитных структур Si + SiO<sub>2</sub> (рис. 1, кривая 2), как и в спектре структур на основе чистого SiO<sub>2</sub>, наблюдаются максимумы при 470 и 800 см<sup>-1</sup>, соответствующие деформационным колебаниям качания и изгиба структурных мостиков Si-O-Si в слое SiO<sub>x</sub> (0 < x < 2). Сохраняется также сильная



**Рис. 2.** ИК-спектры композитных образцов кремний- $\text{TiO}_2$ : 1 — образцы дисперсного  $\text{TiO}_2$ , 2 — свежеприготовленные композиты  $\text{Si} + \text{TiO}_2$ .

полоса поглощения при  $1000\text{--}1200\text{ см}^{-1}$  с максимумом при  $1100\text{ см}^{-1}$ , обусловленная поперечно-продольными валентными колебаниями связей  $\text{Si-O-Si}$  в слое  $\text{SiO}_x$  ( $0 < x < 2$ ).

Химический состав изготовленных дисперсных композитных систем  $\text{Si} + \text{TiO}_2$  характеризуется следующей совокупностью ИК-полос поглощения:  $400\text{--}800$ ,  $1060$ ,  $1400$ ,  $1640$ ,  $3300\text{--}3600\text{ см}^{-1}$  (рис. 2).

В ИК-спектрах исходного порошка  $\text{TiO}_2$  (рис. 2, кривая 1) наблюдается широкая интенсивная полоса поглощения в области  $400\text{--}800\text{ см}^{-1}$  с максимумом поглощения при  $650\text{ см}^{-1}$ , что соответствует валентным колебаниям связей  $\text{Ti-O}$  в кристаллитах оксида  $\text{TiO}_2$  [21]. Максимум поглощения в области  $\sim 1060\text{ см}^{-1}$  определяется валентными колебаниями связей  $\text{Ti-O-Ti}$ , форма и положение которых зависит от дисперсности и размеров частиц  $\text{TiO}_2$  [8]. Слабую полосу поглощения с максимумом при  $1400\text{ см}^{-1}$  можно отнести к мостиковым колебаниям соединения  $\text{TiO(OH)}_2$  [27]. Полоса поглощения при  $1640\text{ см}^{-1}$  обусловлена образованием координационных связей молекул воды в пористом оксиде. Широкую полосу поглощения в области спектра  $3300\text{--}3600\text{ см}^{-1}$  связывают с деформационными колебаниями адсорбированных молекул паров воды атмосферы.

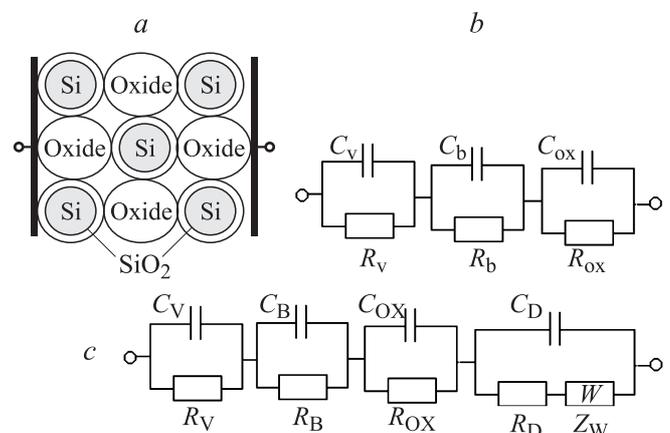
В ИК-спектрах смешанных композитных образцов  $\text{Si} + \text{TiO}_2$  (рис. 2, кривая 2) также наблюдается широкая полоса поглощения в области  $400\text{--}800\text{ см}^{-1}$ . По сравнению со структурами на основе чистого оксида  $\text{TiO}_2$  полоса поглощения в области  $400\text{--}800\text{ см}^{-1}$  деформируется в результате суперпозиции валентных колебаний  $\text{Ti-O}$  с дополнительными колебаниями  $\text{Si-O}$  групп. Отсутствие в спектрах смешанных образцов  $\text{Si} + \text{TiO}_2$  характерной для групп  $\text{Ti-O-Si}$  полосы поглощения деформационных колебаний при  $940\text{--}960\text{ см}^{-1}$  указывает на то, что при данной технологии синтеза композитных структур образования связей  $\text{Ti-O-Si}$  не происходит [23].

### 3.2. Влияние воды на электрофизические свойства структур

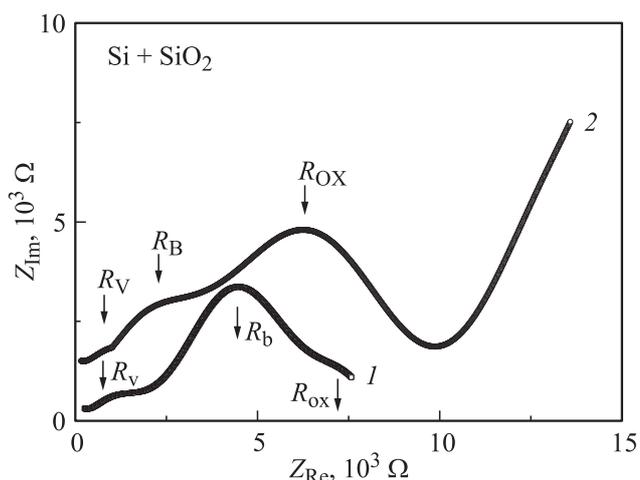
В рамках модели эквивалентных схем годографы исследованных композитных структур до и после увлажнения могут быть аппроксимированы соответствующими эквивалентными  $RC$ -контурными с учетом строения образцов и механизмов транспорта заряда (рис. 3).

Выбранная для аппроксимации неувлажненных нанокompозитных структур  $\text{Si} + \text{SiO}_2$  и  $\text{Si} + \text{TiO}_2$  эквивалентная схема включает возможные вклады в общую проводимость от нанокристаллитов кремния, поверхностного слоя  $\text{SiO}_2$  и кристаллитов соответствующего оксида  $\text{SiO}_2$  или  $\text{TiO}_2$  (рис. 3, *b*). Полный импеданс нанокompозита является суммой импедансов электропроводящих кластеров:  $R_v, C_v$  — объемное сопротивление и емкость кристаллитов кремния;  $R_b, C_b$  — сопротивление и емкость межкристаллитного барьерного слоя  $\text{SiO}_2$ ;  $R_{ox}, C_{ox}$  — сопротивление и емкость оксидных ( $\text{SiO}_2$  или  $\text{TiO}_2$ ) кристаллитов. В случае гомогенного образца в координатах Бode–Найквиста годограф импеданса каждого из рассматриваемых параллельных  $RC$ -контуров описывается полуокружностью диаметром  $R$  с центром на действительной оси  $Z_{Re}$  [19].

Реальная форма экспериментальных импедансных спектров образца определяется соотношением параметров модельной эквивалентной схемы. Гетерогенные композитные структуры со случайным распределением неоднородных по составу и размерам частиц являются причиной существования набора микроскопических  $RC$ -релаксаторов с различными значениями постоянной времени:  $\tau_v = R_v C_v$ ,  $\tau_b = R_b C_b$ ,  $\tau_{ox} = R_{ox} C_{ox}$ . Исследуемые структуры  $\text{Si-SiO}_2$  и  $\text{Si-TiO}_2$  характеризуются близостью значений временных констант  $\tau_v$ ,  $\tau_b$ ,  $\tau_{ox}$ , что соответствует представлению полного импедансного спектра суммой последовательно соединенных перекрывающихся неидеальных полуокружностей.



**Рис. 3.** Микроструктура (*a*) и *b* — эквивалентные схемы композитных образцов  $\text{Si-SiO}_2$  и  $\text{Si-TiO}_2$ : *a* — до увлажнения, *c* — после увлажнения в  $\text{H}_2\text{O}$ .



**Рис. 4.** Импеданс-спектры композитных образцов Si + SiO<sub>2</sub>: 1 — свежеприготовленные дисперсные композиты Si + SiO<sub>2</sub>, 2 — дисперсные композиты Si + SiO<sub>2</sub> после увлажнения H<sub>2</sub>O.

После увлажнения измеренные импедансные спектры структур Si-SiO<sub>2</sub> (рис. 4) указывают на присутствие нескольких механизмов переноса заряда. В высокочастотной области доминирует электронный транспорт в объеме зерна и по межкристаллитным границам, в низкочастотной области преобладает диффузионный перенос заряда, связанный с движением протонов в поверхностном гидратированном слое SiO<sub>2</sub> [19]. Эквивалентная схема (рис. 3, c) увлажненных образцов включает дополнительную цепь с элементом Варбурга  $W$  с характерной линейной зависимостью мнимой и действительной компонент импеданса ( $Z_W$  — импеданс Варбурга,  $R_D, C_D$  — соответственно сопротивление и емкость определяющего диффузионные процессы межфазного слоя).

Экспериментальные годографы композитных структур Si + SiO<sub>2</sub> (рис. 4) характеризуются наличием перекрывающихся полуокружностей, неидеальность которых определяется неоднородностью параметров кремниевых и оксидных наночастиц. Для неувлажненных структур Si + SiO<sub>2</sub> (рис. 4, кривая 1) в используемом частотном диапазоне 25–10<sup>6</sup> Гц параметры годографа более четко проявляются в высокочастотной области спектра из-за родственности химического состава поверхностного слоя SiO<sub>2</sub> и оксидных нанокристаллитов. Для установления низкочастотных параметров требуются более низкие частоты измерительного сигнала [18].

С учетом вклада контактного сопротивления структуры  $\sim 10^3$  Ом по положению максимума соответствующего полукруга на действительной оси импеданс-спектра можно раздельно оценить значения сопротивлений объема кремниевых нанокристаллитов ( $R_v \approx 2 \cdot 10^3$  Ом), поверхностного барьерного слоя SiO<sub>2</sub> ( $R_b \approx 4 \cdot 10^3$  Ом), оксидных нанокристаллитов SiO<sub>2</sub> ( $R_{ox} \approx 8 \cdot 10^3$  Ом) (рис. 4, кривая 1).

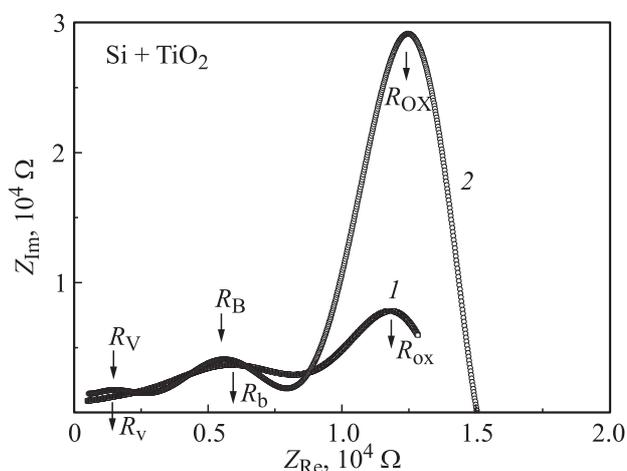
После увлажнения (рис. 4, кривая 2) высокочастотное сопротивление объема кремниевых нанокристаллитов  $R_v \approx 2 \cdot 10^3$  Ом практически остается неизменным. В то же время уменьшается сопротивление слоя SiO<sub>2</sub> на поверхности кремниевых нанокристаллитов  $R_b$  (в  $\sim 2$  раза) и сопротивление контактирующих с этим слоем родственных по составу оксидных кристаллитов  $R_{ox}$  (SiO<sub>2</sub>). Ионно-протонная составляющая в переносе заряда проявляется в наличии прямой под углом 45° к мнимой и действительной осям в низкочастотной области спектра  $f < 10^2$  Гц [18].

Результаты влияния увлажнения водой на импедансные спектры дисперсных нанокompозитных структур Si + TiO<sub>2</sub> показаны на рис. 5.

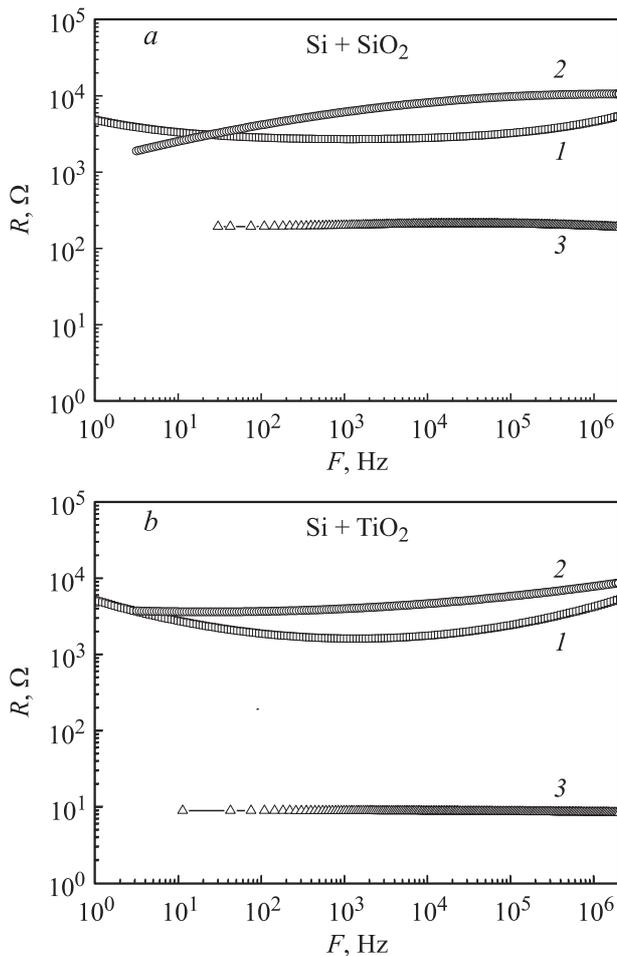
В годографах смешанной системы Si + TiO<sub>2</sub> четко проявляются три перекрывающихся неидеальных полукруга (рис. 5, кривая 1). По сравнению со структурами Si + SiO<sub>2</sub> значение объемного сопротивления кремниевых кристаллитов остается практически неизменным ( $R_v \approx 2 \cdot 10^3$  Ом), сопротивление поверхностного барьерного слоя SiO<sub>2</sub> несколько возрастает ( $R_b \approx 6 \cdot 10^3$  Ом). Сопротивление оксидных кристаллитов TiO<sub>2</sub> ( $R_{ox} \approx 12 \cdot 10^3$  Ом) превышает сопротивление оксидных нанокристаллитов SiO<sub>2</sub> ( $R_{ox} \approx 8 \cdot 10^3$  Ом).

Увлажнение структур Si + TiO<sub>2</sub> практически не приводит к изменениям сопротивления  $R_v$  объема кремниевых нанокристаллитов, сопротивления  $R_b$  поверхностного слоя SiO<sub>2</sub>, сопротивления  $R_{ox}$  оксидных нанокристаллитов TiO<sub>2</sub>. В частотном диапазоне 25–10<sup>6</sup> Гц после взаимодействия с водой не проявляется характерная для диффузионных процессов линейная зависимость мнимой и действительной компонент полного импеданса, что указывает на отсутствие протонного транспорта в нанокompозитных структурах Si + TiO<sub>2</sub>.

Импедансную спектроскопию экспериментальных образцов осуществляли в представлении параллельного соединения измеряемых сопротивлений  $R$  и емкости  $C$ , от-



**Рис. 5.** Импеданс-спектры композитных образцов Si + TiO<sub>2</sub>: 1 — свежеприготовленные дисперсные композиты Si + TiO<sub>2</sub>, 2 — дисперсные композиты Si + TiO<sub>2</sub> после увлажнения H<sub>2</sub>O.



**Рис. 6.** Частотная зависимость сопротивления дисперсных наноконпозитов  $\text{Si} + \text{SiO}_2$  (a) и  $\text{Si} + \text{TiO}_2$  (b): 1 — свежеприготовленные образцы, 2 — образцы после увлажнения в  $\text{H}_2\text{O}$ , 3 — образцы после отжига при  $1000^\circ\text{C}$ .

вещающих за действительную и мнимую составляющие импеданса. На рис. 6 показаны частотные зависимости общего сопротивления  $R$  дисперсных наноконпозитов  $\text{Si} + \text{SiO}_2$  и  $\text{Si} + \text{TiO}_2$ .

В интервале частот  $25 \text{ Гц} - 1 \text{ МГц}$  дисперсные наноконпозиты  $\text{Si} + \text{SiO}_2$  и  $\text{Si} + \text{TiO}_2$  характеризуются некоторым увеличением сопротивления  $R$  в высокочастотном и низкочастотном фрагментах спектра (рис. 6, a, b, кривые 1). Увлажнение приводит к возрастающей частотной зависимости сопротивления  $R$  (рис. 6, a, b, кривые 2). Для наноконпозитов  $\text{Si} + \text{SiO}_2$  в низкочастотном фрагменте спектра ( $f < 10^2 \text{ Гц}$ ) значения  $R$  не превышают значений  $R$  до увлажнения (рис. 6, a, кривая 1), что обусловлено адсорбцией молекул  $\text{H}_2\text{O}$  и гидратацией межкристаллитных оксидных слоев.

После отжига при  $1000^\circ\text{C}$  наблюдается отсутствие частотной зависимости и снижение общего сопротивления  $R$  наноконпозитных структур на 1–3 порядка (рис. 6, a, b, кривые 3). Высокотемпературная термическая обработка приводит к нарушению равновесной

концентрации кислородных вакансий и полной дегидратации и разложению гидроксида [28]. При высокотемпературном отжиге диффузия атомов кислорода и кремния или титана способствует образованию нестехиометричных оксидных фаз, определяющих снижение сопротивления [29].

Для структур  $\text{Si} + \text{TiO}_2$  более низкие значения сопротивления  $R$  могут также обуславливаться дополнительным вкладом в проводимость начинающейся при  $T \approx 600 - 700^\circ\text{C}$  реакцией образования силицида титана [30].

### 3.3. Протонная проводимость

Механизм удержания воды в высокодисперсных оксидных системах зависит от двух основных факторов, определяющих физический (адсорбция, капиллярная конденсация) и химический (встраивание воды в структуру гидрофильного оксида, гидратация) аспекты связи воды с развитой поверхностью твердой оксидной фазы [31].

В дисперсных структурах  $\text{Si}-\text{SiO}_2$  реализации схемы протонного транспорта способствует существование развитой системы кремниевых наночастиц, поверхность которых покрыта оксидной оболочкой  $\text{SiO}_x$  ( $0 < x < 2$ ). В процессе увлажнения высокая дисперсность структур стимулирует адсорбционную активность молекул  $\text{H}_2\text{O}$  и процессы их физико-химического взаимодействия с оксидной оболочкой нанокристаллического кремния. В работах [32,33] показано, что адсорбируемые молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  при взаимодействии с поверхностными группами  $\text{SiO}_2$  весьма эффективно разрывают связи  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  с образованием гидратированных групп  $\text{Si}-\text{O}-\text{H}$ , которые и определяют высокие протонно-донорные способности поверхностного слоя  $\text{SiO}_2$  кремниевых нанокристаллитов. В процессе увлажнения гидратация постепенно охватывает все большую часть поверхности кремниевых нанокристаллитов, обуславливая уменьшение сопротивления межкристаллитного слоя и композитной структуры в целом.

В низкочастотной области спектра при частотах  $\omega < 10^2 \text{ Гц}$  экспериментальная проводимость структур  $\text{Si}-\text{SiO}_2$  после увлажнения определяется линейной зависимостью мнимой и действительной компонент импеданса, характерной для диффузионного переноса протонов в гидратированных слоях на поверхности наночастиц кремния (рис. 4, b, кривая 2).

Возможные механизмы реализации коллективной протонной проводимости через находящиеся на поверхности нанокристаллитов кремния гидроксильные группы  $\text{Si}-\text{O}-\text{H}$  рассматривались в работе [25]:

- протонная проводимость, обусловленная ассоциированными группами  $\text{Si}-\text{O}-\text{H}$ , т.е. объединенными водородными связями;

- протонная проводимость, обусловленная образованием пространственно согласованных с решеткой нанокристаллита кремния подвижных поверхностных комплексов молекул воды с гидроксильными группами;

— протонная проводимость, обусловленная высокоподвижными ионами H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, возникающими при взаимодействии молекул H<sub>2</sub>O и групп Si-O-H и дающими заметный вклад в протонный транспорт вдоль цепочки SiO<sub>2</sub>.

Сильнодисперсные структуры кремний-SiO<sub>2</sub> и кремний-TiO<sub>2</sub> можно рассматривать как гетерогенные системы, содержащие отдельные монокристаллические частицы кремния и обволакивающие непрерывную сеть межзеренного слоя SiO<sub>2</sub>. Определяющими в транспорте заряда могут быть процессы перколяционно-туннельного прохождения носителей заряда по системе низкоомных нанокластеров кремния [34,35].

В неувлажненных структурах проводящие перколяционные пути блокируются межкристаллитными барьерными оксидными слоями. На высоких частотах сопротивление оксидных прослоек шунтируется их емкостью и действительная часть импеданса композита определяется сопротивлением частиц кремния. На низких частотах эффективная электропроводность композита определяется межкристаллитными оксидными прослойками. В структурах с нанокристаллическим кремнием адсорбция полярных молекул воды может изменять положение и плотность поверхностных состояний и величины межкристаллитного барьера [17]. В процессе увлажнения гидратация постепенно охватывает все большую часть поверхности кристаллитов, обуславливая рост ионно-протонной составляющей в транспорте заряда и уменьшение сопротивления межкристаллитного слоя и композитной структуры в целом.

В условиях интенсивного увлажнения зарядовый транспорт в структурах с нанокристаллическим кремнием может существенно зависеть от процессов осаждения молекулярной воды, определяющей пути перколяционного прохождения носителей заряда по системе низкоомных кластеров кремния. В неувлажненных структурах проводящие перколяционные пути блокируются межкристаллитными барьерными оксидными слоями.

После увлажнения на окисленных гидратированных участках поверхности кремниевых нанокристаллитов могут образовываться отдельные микрокапли воды, которые формируют новые пути перколяции. При интенсивной адсорбции молекулы воды образуют на такой гидрофильной поверхности сплошную полимолекулярную пленку, обеспечивающую сквозной протонный перенос заряда. При полном заполнении микрокапилляров адсорбированной водой становится возможной чисто протонная проводимость по сетке водородно-связанных молекул воды без прямого участия твердотельной матрицы композитной системы. Перенос заряда по таким микрокаплям происходит по тому же механизму, что и в объемной воде [36].

#### 4. Заключение

Методами импедансной спектроскопии и ИК-спектроскопии изучены процессы переноса заряда в нанокompозитных системах Si + SiO<sub>2</sub> и Si + TiO<sub>2</sub>.

Дисперсные структуры кремний-SiO<sub>2</sub> и кремний-TiO<sub>2</sub> рассмотрены как гетерогенные системы, содержащие наночастицы Si и оксида (SiO<sub>2</sub> или TiO<sub>2</sub>) и непрерывную сеть межзеренного слоя SiO<sub>2</sub> на поверхности нанокристаллитов кремния. Определяющими могут быть процессы перколяционно-туннельного транспорта заряда по системе низкоомных нанокластеров кремния. В неувлажненных структурах проводящие перколяционные пути блокируются межкристаллитными слоями и практически не зависят от химического состава нанокompозита.

Увлажнение в воде нанокompозитов с различным химическим составом приводит к отличиям в процессах гидратации и адсорбции молекул H<sub>2</sub>O на межкристаллитных интерфейсах, которые определяют проводящие пути переноса носителей заряда в мелкодисперсных структурах. В процессе увлажнения гидратация постепенно охватывает все большую часть поверхности кремниевых кристаллитов, обуславливая рост ионно-протонной составляющей и уменьшение сопротивления межкристаллитного слоя и композитной структуры в целом.

Структуры Si + TiO<sub>2</sub> практически не чувствительны к увлажнению. Протонная проводимость в структурах Si + TiO<sub>2</sub> не наблюдается, что коррелирует с постоянством концентрации адсорбированных молекул воды и процессов гидратации.

#### Список литературы

- [1] P. Bettotti, M. Cazzanelli, L. D. Negro, B. Danese, Z. Gaburro, C.J. Oton, G.V. Prakash, L. Pavesi. *J. Phys.: Condens. Matter*, **14**, 8253 (2002).
- [2] L. Pavesi. *Materials Today*, **18** (2005).
- [3] X.X. Wang, J.G. Zhang, L. Ding, B.W. Cheng, W.K. Ge, J.Z. Yu, Q.M. Wang. *Phys. Rev. B*, **72**, 195 313 (2005).
- [4] K. Seino, F. Bechstedt, P. Kroll. *Nanotechnology*, **20**, 135 702 (2009).
- [5] A.Yu. Karlash, G.V. Kuznetsov, V.A. Skryshevsky, A.I. Tsiganova, Yu.E. Zakharko. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **43**, 335 405 (2010).
- [6] L. Miao, P. Jin, K. Kaneko et al. *Mater. Chem. Phys.*, **114** (1), 217 (2009).
- [7] S.I. Rembeza, N.N. Kosheleva, E.S. Rembeza, T.V. Svistova, Yu.V. Shmatova, Gang Xu. *Semiconductors*, **45**(5), 612 (2011).
- [8] M.P. Fedotova, G.A. Voronov, E.Y. Emel'yanova, N.I. Radishvskaya, O.V. Vodyankina. *J. Phys. Chem.*, **83**(8), 1371 (2009).
- [9] A.Yu. Karlach, G.V. Kuznetsov, S.V. Litvinenko, Yu.S. Milovanov, V.A. Skryshevsky. *Semiconductors*, **44**(10), 1387 (2010).
- [10] A.U. Limaye, J.J. Helble. *J. Amer. Ceram. Soc.*, **86**(2), 273 (2003).
- [11] И.Я.Сулим, Н.В. Борисенко, В.М. Гунько. *Химия, физика и технология поверхности*, **14**, 391 (2008).
- [12] A.A. Gorban, S.A. Synyakyna, S.V. Gorban, I.A. Danilenko, T.E. Konstantinova. *Nanosystems, Nanomater. Nanotechnol.*, **7**(4), 1195 (2009).

- [13] A.V. Ershov, D.I. Tetelbaum, I.A. Chugrov, A.I. Mashin, A.N. Mikhaylov, A.V. Nezhdanov, A.A. Ershov, I.A. Karabanova. *Semiconductor*, **45** (6), 747 (2011).
- [14] G. Cantele, E. Degoli, E. Luppi, R. Magri, D. Ninno, O. Bisi, S. Ossicini, G. Iadonisi. *Phys. Status Solidi C*, **2**, 3263 (2005).
- [15] M. Nogami, R. Nagao, Cong Wong. *J. Phys. Chem. B*, **102**, 5772 (1998).
- [16] Chao Cao, Yao He, J. Torras, E. Deumens, S.B. Trickey, Hai-Ping Cheng. *J. Chem. Phys.*, **126**, 211 (2007).
- [17] L. Glasser. *Chem. Rev.*, **75** (1), 21 (1975).
- [18] Ed.E. Barsoukov, J.R. Macdonald. *Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications* (N.Y., Wiley 2005).
- [19] A.J. Bard, L.R. Faulkner. *Electrochemical methods. Fundamentals and applications* (N.Y.: Wiley, 2001).
- [20] B. Stuart. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications* (N.Y., Wiley, 2004).
- [21] V.P. Tolstoy, I.V. Chernyshova, V.A. Skryshevsky. *Handbook of infrared spectroscopy of ultrathin films* (N.Y., Wiley, 2003).
- [22] S.A. Alekseev, L.V. Gulina, G.V. Kuznetsov, S.V. Litvinenko, V.V. Lysenko, V.A. Skryshevsky, V.P. Tolstoy, D. Barbier, E. Garrone, F. Geobaldo, A. Venturello. *Intern. J. Hydrogen Energy*, **35**, 6773 (2010).
- [23] Th. Dittrich, V. Zinchuk, V. Skryshevsky, I. Urban, O. Hilt. *J. Appl. Phys.*, **98**, 104 501 (2005).
- [24] I.V. Antonova, V.A. Skuratov, J. Jedrzejewski, I. Balberg. *Semiconductors*, **44** (4), 501 (2010).
- [25] O. Bisi, S. Ossicini, L. Pavesi. *Surf. Sci. Reports*, **38**, 1 (2000).
- [26] P.B. Плетнев [и др.] (М., Наука, 1986).
- [27] R. Tromp, G.W. Rubloff, P. Balk, F.K. LeGoues. *Phys. Rev. Lett.*, **55** (21) 2332 (1985).
- [28] A. Zenkevich, Yu. Lebedinskii, G. Scarel, M. Fanciulli, A. Baturin, N. Lubovin. *Microelectron. Reliab.*, **47**, 657 (2007).
- [29] N. Daldosso, G. Das, S. Larcheri et al. *J. Appl. Phys.*, **101** (11), 113 510 (2007).
- [30] А.И. Гусев. *Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии* (М., Физматлит, 2005).
- [31] Mao-Hua Du, A. Kolchin, Hai-Ping Cheng. *J. Chem. Phys.*, **119** (131), 6418 (2003).
- [32] E.A. Agafonova, M.N. Martyshov, P.A. Forsh., V.Yu. Timoshenko, P.K. Kashkarov. *Semiconductors*, **44** (3), 367 (2010).
- [33] N.N. Kononov, S.G. Dorofeev, A.A. Ishchenko, R.A. Mironov, V.G. Plotnichenko, E.M. Dianov. *Semiconductors*, **45** (8), 1068 (2011).
- [34] N.A. Poklonski, N.I. Gorbachuk, D. Aleinikova. *Phys. Solid State*, **53** (3), 462 (2011).
- [35] V.G. Golubev, L.E. Morozova, A.B. Pevtsov, N.A. Feoktistov. *Semiconductors*, **33** (1), 75 (1999).
- [36] Е.Н. Лукьянова, С.Н. Козлов. *Письма ЖТФ*, **27** (11), 1 (2001).

Редактор Т.А. Полянская

## Charge transport in nanocomposite structures silicon-SiO<sub>2</sub>, silicon-TiO<sub>2</sub>

Yu.S. Milovanov, G.V. Kuznetsov, V.A. Skryshevsky, S.M. Stupan

Taras Shevchenko National University of Kyiv, 01601 Kyiv, Ukraine

**Abstract** The results of experimental investigation of dispersed nanocomposite systems silicon-SiO<sub>2</sub> and silicon-TiO<sub>2</sub> with different physicochemical and dielectric properties of oxide components are presented. Nanocomposite structure parameters were studied by FTIR and impedance spectroscopy. It was shown that the mechanisms of the charge carriers passage in these structures are determined by both the properties of silicon nanocrystals and interaction processes at the grain boundaries of the corresponding oxide.