

## Полупроводниковая наночастица в электрическом поле

М. А. Кожушнер<sup>+1)</sup>, Б. В. Лидский<sup>+</sup>, В. С. Посвянский<sup>+</sup>, Л. И. Трахтенберг<sup>+\*1)</sup>

<sup>+</sup>Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, 119991 Москва, Россия

\*АО “Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова”, 105064 Москва, Россия

Поступила в редакцию 8 августа 2018 г.

Проведено рассмотрение распределения электронов и положительных зарядов в сферической полупроводниковой наночастице с поверхностными ловушками электронов в однородном электрическом поле. В результате минимизации полной свободной энергии найдено результирующее электрическое поле в зависимости от плотности доноров, поверхностных ловушек и расстояния от центра наночастицы. Показано, что при относительно невысокой плотности доноров приповерхностные поля в областях входа и выхода поля из наночастицы заметно отличаются. Рассчитан наведенный дипольный момент наночастицы, определены величины вкладов в него от различных составляющих. Указаны области применения полученных результатов.

DOI: 10.1134/S0370274X18210130

**1. Введение.** Как известно, металлические и полупроводниковые наночастицы могут заметным образом менять диэлектрические свойства среды [1, 2]. Во многом это связано с воздействием электрического поля на распределение заряда в наночастице. Под действием поля происходит перераспределение отрицательных и положительных зарядов по объему наночастицы и на ее поверхности, в результате чего наночастица приобретает дипольный момент.

Благодаря приобретению наночастицей дипольного момента появляется возможность воздействия на нее электрическим полем: ориентировать наночастицу в пространстве и активно воздействовать на нее окружающими заряженными частицами, а в случае наличия дополнительного неоднородного поля придавать ей поступательное движение. Последнее явление называется диэлектрофорезом, и широко используется для перемещения и сегрегации биологических объектов [3, 4]. Наряду с обычным пассивным транспортом нанообъектов перспективно использование активного транспорта на основе броуновских рэтчетов [5–7], функционирующих за счет диэлектрофоретических взаимодействий наночастиц с электрическим полем [8–10]. При этом “диэлектрофоретические рэтчеты” имеют ряд преимуществ, к которым относится большое количество параметров управления движением, в том числе температура, частота и форма импульсов приложенного поля, вязкость среды и т.п.

Кроме того, транспорт наночастиц в среде в неоднородном электрическом поле весьма интен-

сивно изучается, поскольку он является одним из методов конструирования ансамблей наночастиц. Так, наночастицы в растворе могут выстраиваться в цепочки, благодаря взаимодействию наведенных внешним электрическим полем дипольных моментов этих наночастиц. Влияние электрического поля на самосборку является мощным средством управления структурой и свойствами ансамблей неорганических наночастиц. Свойства таких ансамблей существенно отличаются как от объемных образцов, так и от индивидуальных наночастиц [11, 12]. При этом особо отмечаются их электронные, оптические, электрические, плазмонные и магнитные свойства.

Для выяснения параметров, ответственных за транспорт наночастиц, необходимо уметь рассчитывать их дипольный момент, который определяется распределением зарядов внутри наночастицы в электрическом поле. Распределение зарядов в металлической наночастице в электрическом поле в той или иной мере известно [13, 14], а для полупроводниковой частицы воспользуемся статистическим методом, разработанным в работе [15]. Задача о пространственном распределении положительных и отрицательных зарядов в сферической полупроводниковой наночастице была решена последовательно, исходя из первых принципов. Необходимые уравнения, из которых найдено это распределение, получаются при минимизации полной свободной энергии зарядов системы – наночастицы. В результате для различных радиусов наночастиц и глубин ловушек в объеме и на поверхности были определены концентрации ионизированных примесей, а также электронов на поверх-

<sup>1)</sup>e-mail: kozhushner@gmail.com; litrakh@gmail.com

ности и проводимости как функции температуры и расстояния от центра [15].

В данной работе решена задача о пространственном распределении положительных и отрицательных зарядов в сферической полупроводниковой наночастице и на ее поверхности, когда наночастица находится в постоянном электрическом поле. Важно здесь то, что задача, решенная в работе [15], благодаря центральной симметрии шара, была по сути одномерной. В рассматриваемом случае, вследствие присутствия постоянного электрического поля, задача о распределении зарядов в наночастице становится существенно двумерной.

**2. Методика расчета распределения заряда в наночастице в электрическом поле.** Рассмотрим сферическую полупроводниковую наночастицу радиуса  $R$  с поверхностными ловушками электронов, которые будем считать равномерно распределенными в слое толщиной  $d$ . Для нахождения распределения зарядов в наночастице, помещенной в электрическое поле  $\mathbf{E}$ , надо минимизировать полную свободную энергию аналогично тому, как это было сделано в работе [15]. В результате минимизации распределение зарядов находится из решения уравнения Пуассона для электростатического потенциала  $\varphi(r, \theta)$  (радиус  $r$  отсчитывается от центра наночастицы, а угол  $\theta$  – от направления внешнего поля  $\mathbf{E}$ ):

$$\Delta\varphi(r, \theta) = -\frac{4\pi}{\chi}n(r, \theta), \quad (1)$$

с граничными условиями на поверхности сферы с радиусом  $R + d$ :

$$\chi_0\nabla_r\varphi(r = R + d + 0) = \chi\nabla_r\varphi(r = R + d - 0) \quad (1a)$$

и на бесконечности

$$\nabla\varphi = -\mathbf{E} \quad \text{при} \quad r \rightarrow \infty. \quad (1b)$$

В уравнениях (1), (1a)  $\chi$  и  $\chi_0$  – диэлектрические проницаемости материала наночастицы и среды, в которой находится наночастица, соответственно,  $n(r, \theta)$  – это суммарная плотность зарядов в наночастице:

$$\begin{aligned} n(r, \theta) &= [n_+(r, \theta) - n_c(r, \theta)] \quad \text{при} \quad r < R, \\ n(r, \theta) &= -n_t^-(r, \theta) \quad \text{при} \quad R < r < R + d. \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь  $n_c(r, \theta)$  – плотность электронов проводимости,  $n_+(r, \theta)$  – плотность ионизованных доноров,  $n_t^-(r, \theta)$  – плотность заряженных поверхностных ловушек. Эти плотности определяются следующими выражениями:

$$n_c(r, \theta) = \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} (m^*)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{1/2}}{e^{(\varepsilon - \mu(r, \theta))/kT} + 1} d\varepsilon, \quad (3)$$

$$n_+(r, \theta) = \frac{n_d}{1 + 2e^{(\varepsilon_d + \mu(r, \theta))/kT}}, \quad (4)$$

$$n_t^-(\theta) = \frac{n_t}{1 + 0.5e^{-(\varepsilon_t + \mu(R, \theta))/kT}}. \quad (5)$$

В этих выражениях  $m^*$  – эффективная масса электрона в зоне проводимости,  $n_d$  – плотность доноров в полупроводнике,  $n_t$  – плотность поверхностных ловушек,  $\varepsilon_d$  – энергия ионизации донора,  $\varepsilon_t$  – энергия связи электрона в поверхностной ловушке.

Химпотенциал  $\mu(R, \theta)$  определяется выражением

$$\mu(r, \theta) = \mu_0 + \varphi(r, \theta), \quad (6)$$

где  $\mu_0$  – значение химпотенциала в центре наночастицы, где величина электростатического потенциала полагается нулем  $\varphi(0) = 0$ . Величина  $\mu_0$  определяется электронейтральностью наночастицы:

$$N_t^- + N_c = N_d^+. \quad (7)$$

В выражении (7) число заряженных ловушек на поверхности наночастицы

$$N_t^- = 2 \int_R^{R+d} r^2 dr \int_0^\pi \sin(\theta) n_t^-(r, \theta) d\theta, \quad (7a)$$

количество электронов проводимости

$$N_c = 2\pi \int_0^R r^2 dr \int_0^\pi \sin(\theta) n_c(r, \theta) d\theta \quad (7b)$$

и число заряженных доноров

$$N_d^+ = 2\pi \int_0^R r^2 dr \int_0^\pi \sin(\theta) n_+(r, \theta) d\theta. \quad (7c)$$

Жесткое ограничение электронной плотности границами наночастицы в (2), без учета туннельного “хвоста” снаружи, является, конечно, некоторой идеализацией задачи. Однако глубина проникновения поля внутрь полупроводника существенно больше глубины туннельного проникновения в вакуум, которое порядка  $1 \text{ \AA}$ , поэтому граничные условия (2) не приводят к заметной ошибке.

Естественно, при малом,  $\sim 1$ , числе электронов в системе статистический подход непригоден. Тогда необходим квантовый подход к нахождению пространственного распределения электронов в результирующем поле внутри наночастицы, которое создается равновесно распределенными донорными ионами и заряженными поверхностными ловушками.

После вычисления распределения зарядов и электрического поля можно рассчитать дипольный момент  $P$  наночастицы. Он определяется выражением

$$\begin{aligned}
 P = & 2\pi \int_0^R r^3 dr \times \\
 & \times \int_0^\pi \sin(\theta) \cos(\theta) [n_+(r, \theta) - n_c(r, \theta)] d\theta - \\
 & - \frac{4\pi^2}{3} [(R+d)^3 - R^3] \left( R + \frac{d}{2} \right) \times \\
 & \times \int_0^\pi \sin(\theta) \cos(\theta) n_t^-(\theta) d\theta - \\
 & - \frac{\chi - 1}{2} \int_0^{R+d} r^2 dr \int_0^\pi \sin(\theta) \nabla_z \varphi d\theta. \quad (8)
 \end{aligned}$$

Здесь 1-е, 2-е и 3-е слагаемые – это вклады в дипольный момент от электронов проводимости и заряженных доноров ( $P_1$ ), поверхностных ловушек с электронами ( $P_2$ ) и поляризационных диполей материала полупроводника ( $P_3$ ), ответственных за появление диэлектрической проницаемости [16].

**3. Результаты и обсуждение.** Расчеты производились для наночастицы на основе донорного полупроводника со следующими характеристиками: эффективная масса электронов в зоне проводимости  $m^* = 0.26$  (здесь и далее используются атомные единицы), энергия ионизации донора  $\varepsilon_d = 5 \cdot 10^{-3}$ , энергия связи электрона в ловушке на поверхности наночастицы  $\varepsilon_t = 2 \cdot 10^{-2}$ , диэлектрические проницаемости  $\chi = 1.5$  и  $\chi_0 = 1$ , радиус наночастицы  $R = 100$ , толщина приповерхностного слоя с ловушками  $d = 2$ . Рассматривались концентрации доноров,  $n_d = 1.5 \cdot 10^{-5}$  и  $10^{-4}$  ( $\sim 10^{20}$  см $^{-3}$  и  $7 \cdot 10^{20}$  см $^{-3}$ ), плотности ловушек на поверхности,  $n_t = 10^{-4}$ ;  $10^{-3}$  ( $\sim 4 \cdot 10^{12}$  см $^{-2}$ ;  $4 \cdot 10^{13}$  см $^{-2}$ ) и температуры 300, 500 и 600 К. Внешнее поле принималось равным  $E = 5 \times 10^{-3}$  ( $\sim 2.5 \times 10^7$  В/см), что соответствует характерному электрическому полю в сканирующем туннельном микроскопе (СТМ).

Величины поля вне частицы в зависимости от расстояния до ее поверхности для различных сочетаний параметров  $n_d$  и  $n_t$  могут заметно отличаться. Характерное расстояние от поверхности частицы, при которой полное электрическое поле, с вкладом от дипольного момента наночастицы приближается к величине внешнего поля (различие не более, чем на 20%) примерно равно радиусу наночастицы. На рисунке 1 изображена зависимость относительной величины поля вне частицы от расстояния до ее центра для следующих значений параметров:  $n_d = 10^{-4}$ ,  $n_t = 10^{-3}$ ,  $T = 500$  К. Как следует из рисунка, вблизи поверхности отношение величины суммарного поля к величине внешнего поля немного меньше 3, и по мере удаления от поверхности остается меньше такого же отношения для металлической наночастицы (пунктирная линия).

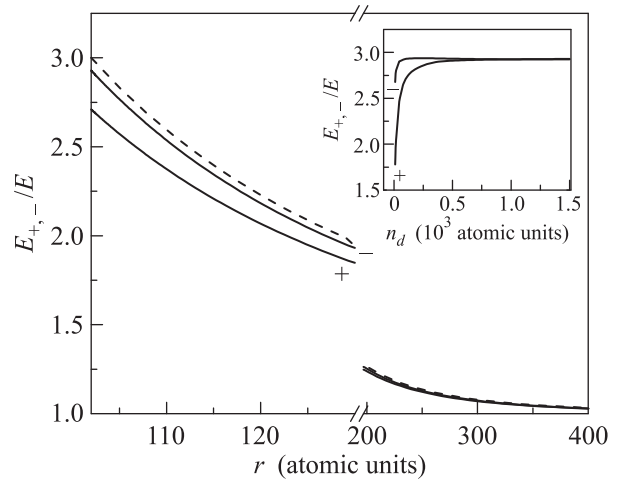


Рис. 1. Электрическое поле снаружи наночастицы вдоль направления приложенного поля в зависимости от расстояния до центра: (+) – поле  $E_+(r)$  и (–) – поле  $E_-(r)$  (см. текст). Пунктирная линия – суммарное поле в случае металлической наночастицы. Значения полей на вставке рассчитаны для точек на расстоянии  $R + d$  от центра

Следует отметить, что поле у участка поверхности, радиус к которому направлен по внешнему полю,  $\theta = 0$  (назовем его “+”, а соответствующее поле  $E_+$ ), несколько меньше, чем у участка поверхности, радиус к которому направлен против внешнего поля,  $\theta = 180^\circ$  (“–” и  $E_-$  соответственно). Качественно это можно объяснить так: у поверхности “–” собираются электроны проводимости и заряженные поверхностные ловушки, а у поверхности (“+”) – положительные ионы. Если электроны проводимости и положительные ионы концентрируются в объемах вблизи соответствующих участков поверхности, то отрицательно заряженные ловушки собираются на самой поверхности “–” и сильнее воздействуют на поле. При удалении от поверхности кривые  $E_+(r)$  и  $E_-(r)$  сближаются и стремятся к величине приложенного поля.

Электрические поля вблизи поверхности наночастиц для различных наборов параметров  $n_d$  и  $n_t$  для 500 К (температура практически не влияет на величину наведенного поля в интервале 300–600 К) представлены в табл. 1. Для исследованных наборов величины полей связаны как с плотностью доноров, так

**Таблица 1.** Суммарное электрическое поле у поверхности наночастицы

$n_d$	$1.5 \cdot 10^{-5}$		$10^{-4}$		$10^{-4}$
$n_t$	$10^{-4}$	$10^{-3}$	$10^{-4}$	$10^{-3}$	0
$E_+/E$	1.96	1.96	2.64	2.70	2.60
$E_-/E$	2.54	2.76	2.70	2.9	2.66

и с плотностью поверхностных ловушек электронов. При большой концентрации доноров поля  $E_+$  и  $E_-$  близки друг к другу (см. вставку на рис. 1). В области  $n_d = 2 \cdot 10^{-4}$  поле  $E_+$  начинает плавно уменьшаться, а зависимость  $E_-$  сохраняет свою величину, и совершает резкое падение при  $n_d = 2 \cdot 10^{-5}$ . Наличие ловушек, благодаря их расположению на поверхности, сильнее влияет на поле  $E_-$ .

Возникающий под действием внешнего поля дипольный момент полупроводниковой наночастицы  $P(8)$  представлен в табл. 2. Наряду с полным диполь-

**Таблица 2.** Наведенный дипольный момент полупроводниковой наночастицы

$E$	$n_d$	$n_t$	$P$	$P_1$	$P_2$	$P_3$
$5 \cdot 10^{-3}$	$10^{-4}$	$10^{-3}$	5006.3	948.2	3998.2	59.9
$5 \cdot 10^{-3}$	$10^{-4}$	0	4453.1	4302.5	0	150.6
$5 \cdot 10^{-4}$	$10^{-4}$	$10^{-3}$	516.7	22.3	492.3	2.1
$5 \cdot 10^{-4}$	$10^{-4}$	0	414.7	395.7	0	19
$5 \cdot 10^{-5}$	$10^{-4}$	$10^{-3}$	51.7	2.2	49.3	0.2
$5 \cdot 10^{-5}$	$10^{-4}$	0	38.7	36.4	0	2.3

ным моментом  $P$ , в 5-й, 6-й и 7-й колонках даны вклады в дипольный момент от первого, второго и третьего слагаемых в выражении (8). Нетрудно видеть, что основной вклад в полный дипольный момент дают поверхностные заряды. При нулевой плотности ловушек на поверхности, полный момент оказывается несколько меньше. При этом основную роль в создании дипольного момента наночастицы начинают играть электроны проводимости и заряженные доноры, т.е. происходит заметное перераспределение зарядов по наночастице. Отметим, что диэлектрический вклад в полный момент (третье слагаемое в выражении (8)) существенно меньше, чем у непроводящего диэлектрика [16], что связано с ослаблением электрического поля внутри полупроводника. В случае уменьшения внешнего поля в 10 раз, изменение дипольного момента лишь примерно пропорционально полю, однако при дальнейшем уменьшении внешнего поля пропорциональность момента полю становится строгой.

**4. Заключение.** В работе рассмотрена сферическая полупроводниковая наночастица с поверхностными ловушками электронов в однородном внешнем электрическом поле. Рассчитаны распределения зарядов в наночастице и найдено результирующее электрическое поле. Представлены поля вблизи поверхности наночастицы при различных плотностях доноров и поверхностных ловушек. Показано, что при низких плотностях доноров приповерхностные поля с разных сторон наночастицы, относительно

приложенного поля, заметно отличаются. Рассчитан дипольный момент наночастицы и определены вклады в него электронов проводимости, заряженных доноров, электронов в ловушках на поверхности и поляризационных диполей.

Авторы признательны В.Л. Бодневой и М.И. Иким за помощь в работе. Работа поддержана в рамках государственного задания 0082-2018-0003 (регистрационный номер АААА-А18-118012390045-2) и грантов Российского фонда фундаментальных исследований (18-57-00003-Бел\_а и 18-29-02012-МК).

1. *Broadband Dielectric Spectroscopy and its Advanced Technological Applications*, ed. by Yu. P. Kalmykov, Springer, Berlin (2013).
2. *Dielectric Relaxation in Biological Systems. Physical Principles, Methods, and Applications*, ed. by V. Raicu and Yu. Feldman, Oxford University Press, Oxford (2015).
3. P. J. Burke, *Nanodielectrophoresis: Electronic Nanotweezers*, in: *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, ed. by H. S. Nalwa and S. Ranch, CA: American Scientific **6**, 623 (2004).
4. R. Pethig, *Dielectrophoresis. Theory, Methodology and Biological Applications*, John Wiley Sons, Inc., Hoboken, NJ (2017).
5. A. Schadschneider, D. Chowdhury, and K. Nishinari, *Stochastic Transport in Complex Systems: From Molecules to Vehicles*, Elsevier, Amsterdam (2010).
6. D. Cubero and F. Renzoni, *Brownian Ratchets: From Statistical Physics to Bio and Nano-motors*, Cambridge University Press, Cambridge (2016).
7. V. M. Rozenbaum, I. V. Shapochkina, S. H. Lin, and L. I. Trakhtenberg, *JETP Lett.* **105**, 542 (2017).
8. S. Saha and J. F. Stoddart, *Chem. Soc. Rev.* **36**, 77 (2007).
9. P. Hanggi and F. Marchesoni, *Rev. Mod. Phys.* **81**, 387 (2009).
10. V. M. Rozenbaum, M. L. Dekhtyar, S. H. Lin, and L. I. Trakhtenberg, *J. Chem. Phys.* **145**, 064110 (2016).
11. Y. Liu, K. Oh, J. B. Bai, C. L. Chang, W. Yeo, J. H. Chung, K. H. Lee, and W. K. Liu, *Comp. Methods Appl. Mech. Eng.* **197**, 2156 (2008).
12. Z. Nie, A. Petukhova, and E. Kumacheva, *Nature Nanotech.* **5**, 15 (2010).
13. J. Kottmann, O. Martin, D. Smith, and S. Schultz, *New J. Phys.* **2**, 27 (2000).
14. M. Scanlon, P. Peljo, M. Mendez, E. Smirnov, and H. Girault, *Chem. Sci.* **6**, 2705 (2015).
15. M. A. Kozhushner, B. V. Lidskii, I. I. Oleynik, V. S. Posvyanskii, and L. I. Trakhtenberg, *J. Phys. Chem. C* **119**, 16286 (2015).
16. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Электродинамика сплошных сред*, Наука, М. (1982), гл. 2.