

Транспорт электронов в монодисперсных наноструктурах металлов

В. И. Козуб¹⁾, В. М. Кожевин, Д. А. Явсин, С. А. Гуревич

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, 194021 Санкт-Петербург, Россия

Поступила в редакцию 3 февраля 2005 г.

Исследован электронный перенос в монодисперсных гранулированных структурах Cu, Ni и Pd, с проводимостью вблизи порога перколяции. В окисленных структурах Cu наблюдался активационный закон проводимости, в то время как в исходных структурах Cu, а также в структурах Ni и Pd – закон Эфроса-Шкловского. Такое поведение обсуждается в рамках модели, рассматривающей проводимость с переменной длиной прыжка с учетом как потенциала беспорядка, так и разброса размеров ансамблей гранул.

PACS: 73.63.–b, 81.07.–b

Металлические наноструктуры все чаще рассматриваются в качестве ключевого элемента различных технологий, например, при создании новых приборов нанoeлектроники [1] или высокоэффективных катализаторов [2]. Перспективность применения таких структур определяется их необычными электрическими свойствами, которые зависят от факторов структурного и энергетического беспорядка (таких, как разброс размеров частиц, характер корреляций во взаимном расположении этих частиц или величина случайного потенциала). Однако до последнего времени возможности экспериментальных исследований, которые позволили бы получить детальную информацию о физических явлениях в указанных структурах, были ограничены, поскольку в реальных наноструктурах, формируемых с помощью традиционных методик, влияние упомянутых выше факторов проявляется одновременно. В то же время, и в теоретическом аспекте физическая картина электронного транспорта в гранулированных структурах далека от полного понимания. Здесь также сказывается сложность одновременного учета различных видов разупорядочения. Но в последние годы появились новые технологии, позволяющие создавать наноструктуры, в которых влиянием тех или иных факторов беспорядка можно пренебречь. Исследование таких структур позволяет проверить применимость различных теоретических моделей для описания процессов транспорта. В данной работе исследовались гранулированные пленки металлов (Cu, Ni и Pd), полученные при помощи одной из новых технологий – метода лазерной электродисперсии [3]. Наиболее важная особенность данного метода заключается в том, что полученные структуры состоят

из сферических металлических наночастиц, относительная дисперсия размера которых < 0.1 , и можно считать, что исследуемые наноструктуры монодисперсны. При этом средний размер наночастиц определяется только свойствами материала, из которого эти частицы изготовлены. Так, диаметр наночастиц Cu равен 5 нм, Ni – 2.5 нм, Pd – 2 нм. В зависимости от времени нанесения пленок, плотность частиц на поверхности подложки могла варьироваться в пределах от одного не полностью заполненного слоя частиц до нескольких плотноупакованных слоев частиц. После изготовления пленки находились на воздухе, что приводило к их частичному окислению. Важно отметить, что структурные особенности пленок, такие как характер взаимного расположения наночастиц или толщина их окисной оболочки, также определялись в первую очередь материалом частиц.

Сравним структуру пленок Cu, Ni и Pd, у которых плотность частиц такова, что проводимость обуславливается туннельным транспортом электронов (ниже порога перколяции). У пленок Cu такая проводимость обеспечивается при поверхностной плотности частиц $0.9M$, где M – плотность одного полностью заполненного слоя. На рис. 1а приведена микрфотография такой пленки. Как видно из рисунка, структура пленки неоднородна – частицы образуют ансамбли, состоящие из нескольких тесно соприкасающихся гранул. Анализ изображения показывает, что ансамбли состоят из 1–15 частиц, при этом вероятность P_V нахождения ансамбля объемом V описывается выражением $P_V = A/V$. Константа A находится из условия нормировки: $A = (\ln V_{\max}/V_{\min})^{-1}$. Эти ансамбли разделены сеткой диэлектрических зазоров, ширина которых превышает 3 нм. Поскольку туннелирование через такой зазор маловероятно, ток в структуре может протекать лишь за счет туннели-

¹⁾ Ven.Kozub@mail.ioffe.ru

рования через небольшое число частиц, соединяющих ансамбли.

На рис. 1b приведена микрофотография Ni пленки. Как видно, распределение наночастиц Ni по поверх-

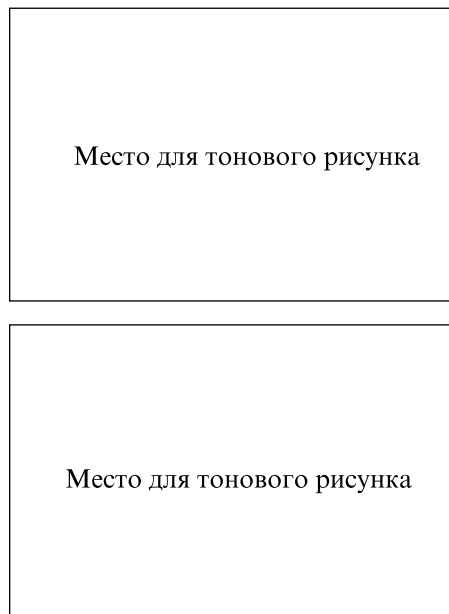


Рис. 1. Микрофотографии пленок Cu и Ni, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии: (a) – медная пленка (время напыления 5 мин), (b) – никелевая пленка (время напыления 15 с)

ности подложки также неоднородно, однако большинство частиц группируются в ансамбли, имеющие, в основном, форму цепочек. Как и в случае структур Cu, распределение размеров ансамблей подчиняется закону $P_V = A/V$. Отметим, что структура пленок Pd подобна структуре Ni пленок, причем обе наноструктуры демонстрируют проводящие свойства начиная с момента, когда первый слой частиц заполнен больше чем на четверть, то есть при средней плотности частиц 0.25 M. Размеры зазоров между ансамблями в таких структурах меньше 2 нм, и туннелирование электронов между изолированными ансамблями вполне допустимо.

Измерения показали, что окисление пленок Cu существенно влияет на их электрические свойства. На рис. 2 приведены температурные зависимости проводимости одной и той же пленки, одна из которых измерена сразу после изготовления, другая после экспозиции на воздухе в течение недели. Как видно, полностью окисленная пленка демонстрирует активационную зависимость проводимости, линейную в координатах $(\ln \sigma, 1/T)$. В то же время температурная зависимость проводимости свежеприготовленной

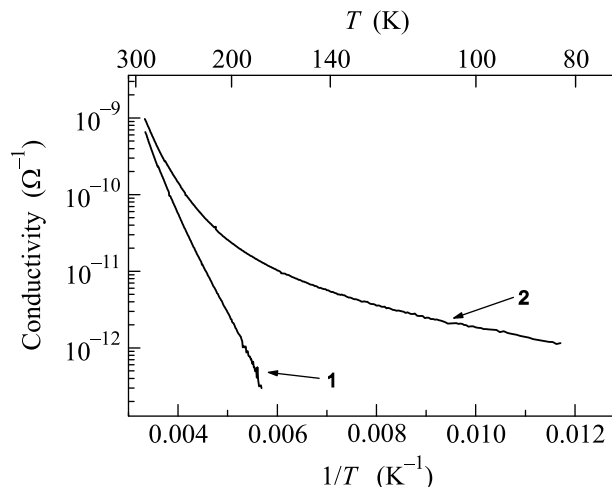


Рис. 2. Температурные зависимости проводимости пленки Cu: 1 – окисленная пленка, 2 – свежеприготовленная пленка

пленки с уменьшением температуры заметно более слабая.

Мы полагаем, что это различие обусловлено влиянием на структуру пленки процесса окисления Cu наночастиц. При малых временах окисления (1–2 дня) металлические частицы не окислены и образуют при контакте друг с другом проводящие ансамбли. При окислении в течение 10 дней и более все наночастицы Cu покрываются слоем Cu_2O толщиной 0.7–0.8 нм (соответственно, диаметр остающегося металлического ядра равен ≈ 3.5 нм), после чего окисление прекращается [4]. В таких сильно окисленных структурах металлические ядра отделены друг от друга непроводящим слоем даже при плотном соприкосновении частиц, то есть при окислении проводящие ансамбли делятся на отдельные частицы.

Частицы Ni и Pd обладают меньшей окислительной способностью, чем медные, поэтому окисление слабо влияло на проводимости структур этих металлов. На рис. 3 представлены температурные зависимости проводимости Pd и Ni наноструктур, измеренные после экспозиции пленок на воздухе в течение нескольких недель. Как видно из рисунка, эти зависимости подобны температурным зависимостям проводимости частично окисленных Cu наноструктур и линейны в координатах $(\ln \sigma, (1/T)^{1/2})$.

Таким образом, наноструктуры, состоящие из монодисперсных металлических гранул сферической формы, для которых, как ожидалось, естественной является активационная зависимость проводимости, демонстрируют такую зависимость только в случае окисленных пленок Cu. Во всех остальных случа-

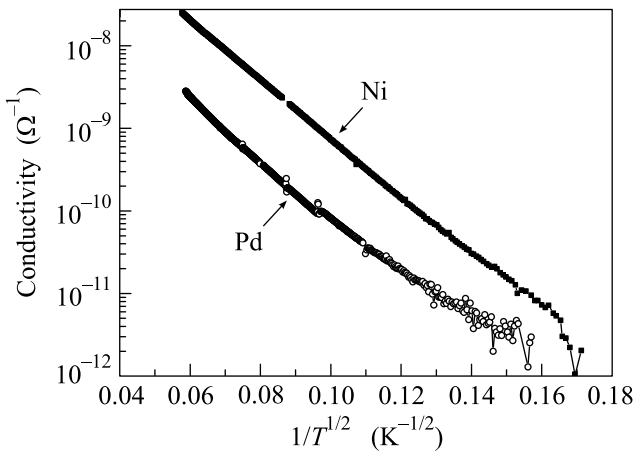


Рис. 3. Температурные зависимости проводимости пленок Ni и Pd

ях температурная зависимость проводимости пленок близка к закону $\exp(-(T_0/T)^{-1/2})$.

В то время как активационная зависимость проводимости, наблюдаемая в гранулированных структурах, легко объясняется эффектами кулоновской блокады, зависимость $\exp-(T_0/T)^{1/2}$ является объектом обсуждения в течение многих лет. Исходя из аргументов Эфроса и Шкловского [5], было ясно, что такое поведение связано с ролью беспорядка. В работе [6] предполагалось, что беспорядок связан с разбросом размеров частиц, причем закон Эфроса-Шкловского (ЭШ) выполняется за счет корреляции между размером частиц и расстоянием между ними. Маловероятно, однако, что такая корреляция является универсальной применительно к структурам, полученным с помощью различных технологических методов. Обсуждались также некоторые другие механизмы, в частности, дискретность энергетических уровней частиц [7], беспорядок в расположении примесей [8], а также флуктуации, связанные с поверхностной энергией [9]. Однако для исследованных нами структур, состоящих из достаточно больших частиц, указанные механизмы не важны.

Все вышеупомянутые подходы рассматривали прыжки электронов между соседними частицами. Лишь в недавней публикации [10] было предложено объяснение закона ЭШ на основе рассмотрения комбинации потенциала беспорядка (связанного с фоновыми ловушками) с возможностью прыжков между удаленными частицами, когда туннелирующий электрон пересекает ряд промежуточных частиц. При этом прыжки между “удаленными” частицами рассматривались в рамках полукачественных оценок. На наш взгляд, именно возможность прыжков между удаленными частицами с участием

промежуточных является решающей для объяснения проявления закона ЭШ для гранулированных систем.

Мы проанализируем две возможные ситуации. Первая предполагает доминирующее влияние потенциала беспорядка, скажем, связанного с заряженными ловушками в диэлектрических прослойках, и при ее анализе мы будем основываться на тех же аргументах, что представлены в работе [10]. В другой ситуации энергетический беспорядок связан с самоорганизацией частиц в ансамбли, размеры которых имеют значительный разброс.

Прежде чем перейти к подробному анализу, отметим, что сопоставление проблемы электронного переноса в гранулированных металлах с проблемой прыжковой проводимости в полупроводниках позволяет сделать вывод, что эффект кулоновской блокады аналогичен межэлектронному отталкиванию на узле, и транспорт в условиях кулоновской блокады аналогичен транспорту по верхней зоне Хаббарда. Если положение уровней Ферми в различных частицах одинаково, то транспорт в условиях кулоновской блокады связан с активацией электронов с уровня Ферми в “верхнюю зону Хаббарда”. Проводимость при этом подчиняется активационному закону, а энергия активации есть энергия кулоновской блокады $E_C = e^2/C$, где C – емкость частицы в структуре.

При наличии флуктуирующего потенциала энергия электрона в частице есть

$$\varepsilon_p + U,$$

где ε_p – кинетическая энергия, а U – локальное значение потенциала частицы. Значения U для различных частиц различны и имеют разброс ΔU . В результате положение уровня Ферми μ относительно вакуума для электронов проводимости в различных частицах оказывается различным. Обмен электронами между отдельными частицами должен был бы установить единый уровень химического потенциала по образцу. Однако такому выравниванию препятствуют эффекты кулоновской блокады, так что в системе сохраняется разброс уровней Ферми в частицах. Если $\Delta U > E_C$, то масштаб указанного разброса определяется энергией $\sim E_C$.

Поскольку электронный перенос осуществляется по состояниям в окрестности уровня Ферми, изменение энергии при переносе электрона между двумя частицами есть

$$\mu_1 - \mu_2 + E_C - \frac{e^2}{C_{12}} \quad (1)$$

(где C_{12} – взаимная емкость частиц). Как видно, благодаря разбросу μ энергия активации электронно-

го переноса может быть подавлена вплоть до нуля. Отметим, что представленные аргументы в основном аналогичны изложенным в [10]. Ситуация аналогична прыжковой проводимости в полупроводниках в случае, когда за счет энергии беспорядка верхняя и нижняя зоны Хаббарда перекрываются. Последний член в выражении (1) соответствует энергии кулоновского взаимодействия между электроном, перенесенным с одной частицы на другую, и оставшейся “дыркой” и приводит к кулоновской щели в распределении положений квазиуровней Ферми различных частиц, аналогичной кулоновской щели для плотности локализованных состояний в полупроводниках.

Таким образом, при достаточно больших E_C и малых температурах может проявляться проводимость с переменной длиной прыжка: энергия активации при переходе между удаленными частицами может быть меньше энергии, необходимой для перехода между соседними частицами. При высокой плотности частиц в структуре, характерной для рассматриваемого случая, прыжки между удаленными частицами должны проходить через промежуточные металлические частицы.

Для описания такого прыжка воспользуемся подходом, аналогичным использованным Шкловским и Спиваком [11] (см. также работу [12]) и рассматривающим прыжки при посредстве промежуточных центров. Оценим вероятность прыжка между частицами 1 и 3 через промежуточную частицу 2 в рамках теории возмущений, учитывающей изменение электронных состояний отдельных частиц за счет туннелирования на другие частицы. На основании расчетов, аналогичных выполненным в [11, 12], вероятность такого прыжка есть

$$\frac{1}{\tau_{e-ph}} \sum_{\varepsilon_{3,j}} \sum_{\varepsilon_{2,i}} \frac{I_{1,2}^2}{(\varepsilon_1 - \varepsilon_{2,i})^2 + I^2} \cdot \frac{I_{2,3}^2}{(\varepsilon_2 - \varepsilon_{3,j})^2 + I^2} \times \exp - \frac{|\varepsilon_1 - \varepsilon_{3,j} + E_C|}{T}. \quad (2)$$

Здесь τ_{e-ph} – время электрон-фононной релаксации в частицах, $I_{m,n}$ – интегралы перекрытия электронных состояний соответствующих частиц, I – ширина энергетических состояний в частицах, тогда как суммирование проводится по всем доступным состояниям частиц 2 и 3. Суммирование по $\varepsilon_{2,i}$ определяется полосками шириной I в окрестности энергий ε_1 и $\varepsilon_{3,j}$. Суммирование по $\varepsilon_{3,j}$ происходит по полоске шириной $\sim T$ вблизи уровня Ферми частицы 3.

Наиболее важный факт состоит в том, что туннельная экспонента определяется простой суммой экспонент, описывающих туннелирование между частицами 1, 2 и 2, 3 (входящих в выражения

для интегралов перекрытия $I_{1,2}$ и $I_{2,3}$), тогда как параметры промежуточной гранулы 2 входят лишь в предэкспоненциальный фактор.

Аналогичные соображения могут быть использованы и для описания прыжка через большее количество промежуточных частиц (сравни [11]), что обосновывает концепцию проводимости с переменной длиной прыжка для гранулированных систем. Туннельная экспонента для прыжка на расстояние r оценивается как $\sim d_i(r/ad_g)$, где d_i – характерный размер диэлектрического зазора между отдельными частицами, d_g – размер металлического ядра частицы, a – длина локализации электрона в изолирующей прослойке. Видно, что эффективная длина локализации при прыжке через промежуточные частицы есть $a_{eff} \sim ad_g/d_i$.

Для прыжков с энергетическим дефицитом меньше, чем E_C , важно наличие кулоновской щели в распределении уровней Ферми частиц. Оно приводит к закону ЭШ для проводимости $\sigma \propto \exp - (T_0/T)^{1/2}$, где $T_0 = e^2/\kappa_{eff}a_{eff}$. Диэлектрическая константа κ_{eff} определяется процессами экранирования в структуре. (Отметим, что представленное выражение аналогично приведенному в работе [10], где κ_{eff} оценена как $\kappa d_g/d_i$).

Теперь предположим, что потенциал беспорядка отсутствует, и рассмотрим наноструктуру, состоящую из плотноупакованных ансамблей частиц, разброс размеров ансамблей в которой соответствует экспериментально наблюдаемому распределению $P_V = A/V$. Поскольку $P_V \propto (1/r_V)^d$ и $V \propto C_V^d$ (где d – размерность структуры, C_V – емкость ансамбля гранул с объемом V , а r_V – среднее расстояние между центрами таких ансамблей), видно, что $r_V \propto C_V$. Так что энергия кулоновской блокады для ансамблей гранул данного объема зависит от расстояния между гранулами как $U_{C,V} = e^2 A^{1/d}/\kappa_{eff} r_V$, и вероятность прыжка между ними

$$p \propto \exp - \left(\frac{2r_V}{a_{eff}} + \frac{e^2 A}{\kappa_{eff} r_V T} \right).$$

Оптимизация показателя экспоненты по r_V приводит к закону $(T_0/T)^{-1/2}$, причем T_0 отличается от оценки, полученной для модели потенциала беспорядка, фактором $\ln^{-1/d}(V_{max}/V_{min}) < 1$. Этот фактор вряд ли может сильно отличаться от единицы, так что выбор в пользу той или иной модели должен делаться не только исходя из анализа наклона температурных зависимостей проводимости, но с привлечением дополнительной информации о свойствах структур.

Теперь обратимся к анализу экспериментальных данных. Активационный характер проводимости

полностью окисленных пленок Cu указывает на отсутствие энергетического беспорядка и малое влияние случайного потенциала в таких структурах. Вычисленная из наклона кривой 1 на рис.2 энергия заряженной частицы составляет 200 мэВ и соответствует $d_g \sim 3.5$. Учитывая, что с увеличением степени окисления потенциал беспорядка должен возрастать, и тот факт, что для окисленных пленок влияние беспорядка отсутствует, естественно связать нелинейную температурную зависимость проводимости для свежеприготовленных пленок Cu (кривая 2) с разбросом размеров ансамблей частиц, что совпадает с результатами структурных исследований.

В отличие от структур Cu, структуры Pd и Ni проявляют выраженный закон ЭШ в широком интервале температур (в пределах декады). При этом значение T_0 , исходя из рис.3, оценивается как ~ 0.1 эВ, что соответствует $d_g/d_i \sim 3$. Это согласуется с нашим выводом о том, что промежутки между отдельными ансамблями частиц меньше среднего размера ансамблей (см. рис.1b). Таким образом, учитывая характер распределения частиц Pd и Ni по поверхности, можно ожидать, что разброс размеров и формы ансамблей частиц является причиной беспорядка системы. Отметим, что для объяснения обнаруженного эффекта, когда закон ЭШ выполняется при изменении температуры на декаду, необходимо, чтобы существовали ансамбли размером 15–20 частиц.

Суммируя, скажем, что мы исследовали прыжковый электронный транспорт в монодисперсных гранулированных пленках Cu, Ni и Pd с проводимостью ниже порога перколяции. Возможность проявления как активационного поведения проводимости, так и закона Эфроса–Шкловского в таких структурах связывается с наличием проводящих ансамблей, состоящих из 1–15 частиц. Показано, что для объяснения экспериментальных результатов необходимо привлечь модель, в которой рассматривается про-

димность с переменной длиной прыжка через промежуточные частицы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты # 03-02-17516а и # 03-02-17638), а также проекта МНТЦ # В-678, федеральной целевой НТ Программы “Физика твердотельных наноструктур”, программы Президиума ОФН РАН “Новые материалы” и программы Президиума РАН “Низкоразмерные квантовые структуры”.

1. R. H. Chen and K. K. Likharev, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 61 (1998).
2. V. M. Kozhevnikov, D. A. Yavsin, S. A. Gurevich et al., *Proc. 10th Int. Symp. “Nanostructures: Physics and Technology”*, St.-Petersburg, Russia, June 17–21 (2002), p. 41.
3. V. M. Kozhevnikov, D. A. Yavsin, S. A. Gurevich et al., *JVST* **B18**, 1402 (2000).
4. В. М. Кожевников, Д. А. Явсин, С. А. Гуревич и др., *ФТТ* **45**, 1895 (2003).
5. B. I. Shklovskii and A. L. Efros, *Electronic properties of doped semiconductors*, Springer-Verlag, New York, 1984.
6. P. Sheng, B. Abeles, and Y. Arie, *Phys. Rev. Lett.* **31**, 44 (1973).
7. S. T. Chui, *Phys. Rev.* **B43**, 14274 (1991).
8. E. Cuevas, M. Ortuno, and J. Ruiz, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 1871 (1993).
9. E. M. Baskin and M. V. Entin, *Pis. Zhur. Eksp. Teor. Fiz.* **70**, 510 (1999); *JETP Lett.* **70**, 520 (1999).
10. J. Zhang and B. I. Shklovskii, *Phys. Rev.* **B70**, 115317 (2004).
11. B. I. Shklovskii and B. Z. Spivak, *Hopping transport in solids*, Eds. M. Pollak and B. Shklovskii, Elsevier, 1991, p. 271.
12. M. E. Raikh and G. F. Wessels, *Phys. Rev.* **B47**, 15609 (1993).