

РАВНОВЕСНЫЙ ЗАРЯД МАЛЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ И ПРЫЖКОВЫЙ ТРАНСПОРТ В МЕТАЛЛ-ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОМ КОМПОЗИТЕ

Э.М.Баскин, М.В.Энтин

Институт физики полупроводников Сибирского отделения РАН
630090 Новосибирск, Россия

Поступила в редакцию 13 сентября 1999 г.

Показано, что термодинамически равновесное состояние системы малых металлических частиц, помещенных в диэлектрическую матрицу, с неизбежностью оказывается заряженным. Вычислен заряд сферических металлических частиц различного радиуса при низкой температуре. Изучен прыжковый транспорт в системе металлических частиц. Показано, что он ограничивается энергией зарядки, выступающей в роли типичной энергии прыжка и может иметь беспелевой характер.

PACS: 72.20.-i

В практических применениях часто используются металл-диэлектрические композиты, представляющие собой диэлектрическую матрицу, в которую погружены металлические гранулы размером от единиц до сотен ангстрем. Вопрос о проводимости композитов связывается с зарядовым состоянием гранул. В частности, на наличие равновесного заряда металлических гранул [1], обусловленного различием работ выхода разных гранул, опирается предполагаемый механизм прыжковой проводимости в окрестности кулоновской щели. Такое предположение разумно в применении к металлическим гранулам из различных материалов.

Однако в эксперименте (см. обзоры [2, 3]) обычно имеют дело с одинаковыми металлами, для которых неявно предполагается одинаковость работ выхода. Например, в недавней работе [4], так же как и во всех более ранних работах [2, 3], считается, что при нулевой температуре металлические гранулы не заряжены. В то же время, в системе легированных многоэлектронных квантовых точек флуктуации числа примесей приводят к перераспределению электронов между ними в термодинамически равновесном состоянии при нулевой температуре [5]. В настоящей работе мы покажем, что равновесная зарядка металлических частиц при низкой температуре также возможна, но по причине разброса их размеров или формы.

Рассмотрим систему металлических шариков радиусов R_i , которые могут обмениваться электронами. Наличие поверхности шарика приводит к дополнительной по отношению к бесконечному объему энергии электронов αS , пропорциональной величине поверхности S . Поверхностное натяжение электронного газа α может быть рассчитано для случая идеального ферми-газа. Для этого рассмотрим Ω -потенциал ферми-газа в квантовой пленке толщиной d :

$$\Omega = -2TS \sum_{n=1}^{\infty} \int \frac{d^2p}{(2\pi\hbar)^2} \log(1 + \exp(\frac{\mu - \epsilon}{T})), \quad \epsilon = \frac{p^2}{2m} + \frac{(\pi\hbar n)^2}{2md^2} \quad (1)$$

Здесь m – эффективная масса электрона, T – температура, μ – химический потенциал, S – площадь поверхности пленки. При низкой температуре в пределе большой

толщины пленки получаем

$$\Omega = -\frac{m^{3/2}(2\mu)^{5/2}}{15\pi^2\hbar^3}V + \frac{m\mu^2}{8\pi\hbar^2}2S \quad (2)$$

Первое слагаемое соответствует вкладу от объема системы $V = dS$, второе – энергии поверхностного натяжения $2\alpha S$, $\alpha = m\mu^2/8\pi\hbar^2$, двух поверхностей электронного газа.

Рассмотрим теперь металлическую гранулу. Очевидно, что в пределе большого размера системы как объемный, так и поверхностный вклады в энергию не зависят от ее формы, а только от объема и площади поверхности, поэтому формула (2) является универсальной. Поверхностная энергия меньше объемной в меру малости фермиевской длины волны λ_F по отношению характерному геометрическому размеру системы V/S .

Поверхностное натяжение приводит к дополнительному давлению на поверхность электронного газа $\delta P = 2\alpha/R_i$ и к изменению химического потенциала по сравнению с бесконечной системой с такой же плотностью электронов n : $\delta\mu_i = n^{-1}\delta P = 2\alpha/nR_i$. Это изменение и является причиной перераспределения электронов между гранулами.

Рассмотрим металл-диэлектрический композит из металлических гранул, погруженных в диэлектрик с проницаемостью κ . Для простоты мы будем считать плотность гранул N малой, $NR^3 \ll 1$.

Предположим, что i -я гранула содержит z_i ионов и Z_i электронов и находится под потенциалом

$$\phi_i = e(\delta Z_i/\kappa R_i), \quad (3)$$

Для нахождения равновесного заряда гранул $e\delta Z_i = e(z_i - Z_i)$ необходимо включить в химический потенциал электростатическую добавку $-e\phi_i$. Из условия $Z_i = (-\delta\Omega/\delta\mu)_{T,\phi_i}$ в пределе $R_i \rightarrow \infty$ находим

$$\frac{e^2\delta Z_i}{\kappa R_i} + \frac{2\alpha}{nR_i} = \delta\mu, \quad (4)$$

где $\delta\mu$ изменение химического потенциала системы по сравнению с макроскопическим образцом, $n = z_i/V_i$ – концентрация ионов в грануле, совпадающая с концентрацией электронов в бесконечном образце.

В равновесии электрохимические потенциалы гранул $\mu_i - e\phi_i$ должны быть выравнены. Используя условие электронейтральности, $\sum \delta Z_i = 0$, находим

$$\delta Z_i = \frac{2\alpha\kappa R_i - \langle R \rangle}{ne^2 \langle R \rangle}, \quad \delta\mu = \frac{2\alpha}{n\langle R \rangle}. \quad (5)$$

Угловыми скобками обозначено среднее по гранулам. Согласно (5), типичный заряд гранулы определяется отношением энергии Ферми металла E_F к энергии взаимодействия электронов в металле, умноженным на фактор κ . В типичном случае при $R_i - \langle R \rangle \sim \langle R \rangle$ заряд δZ_i может быть как меньше, так и больше единицы. Если $\alpha\kappa \ll ne^2$, то типичное $\delta Z_i \ll 1$, и сделанное ранее неявное пренебрежение дискретностью заряда несправедливо. На самом деле в этом случае гранулы остаются нейтральными. Для того чтобы перенести электрон с одной гранулы на другую, нужно потратить энергию, равную сумме энергий зарядки обеих гранул

$e^2/2\kappa (1/R_i + 1/R_j)$. Как следствие, система гранул оказывается хаббардовским диэлектриком, в котором ферми-возбуждения отделены конечной энергетической щелью, обусловленной кулоновским отталкиванием, от основного состояния.

Наоборот, если $\alpha\kappa \gg ne^2$, то в первом приближении дискретность заряда не существенна. Типичный потенциал гранулы имеет порядок $E_F\lambda_F/\langle R \rangle$, что может значительно превышать температуру. Отметим, что расстояние между уровнями энергии гранулы $E_F(\lambda_F/\langle R \rangle)^3$ гораздо меньше типичного потенциала, что оправдывает использованный нами квазиклассический подход.

Согласно (5), заряд гранулы должен быть дробным. Это означает, что выравнивание локального электрохимического потенциала происходит с точностью до энергии зарядки гранулы одним электроном $U_c = e^2/2\kappa\langle R \rangle$. Электроны перераспределяются до тех пор, пока это энергетически выгодно. Поэтому первое незаполненное состояние электрона на грануле находится выше общего электрохимического потенциала на величину ϵ_i , меньшую энергии зарядки U_c . Последнее заполненное состояние $\epsilon_i - U_c$ лежит в интервале $(0, -U_c)$. Таким образом, энергия, необходимая, чтобы перенести электрон на бесконечность или вернуть его из бесконечности на некоторую гранулу, должна быть равномерно распределена в интервале от нуля до U_c . Такое состояние системы обладает нулевой энергетической щелью в целом, что позволяет классифицировать ее как бесщелевой хаббардовский диэлектрик.

Рассмотрим случай несферических гранул. В этом случае потенциал гранулы определяется ее емкостью C_i , а сдвиг химического потенциала, обусловленный поверхностным натяжением определяется отношением V_i/S_i : $2\alpha S_i/3nV_i$. Вместо формул (3) – (5) мы получаем

$$\phi_i = \frac{e\delta Z_i}{\kappa C_i}, \quad \delta\mu = \frac{e^2\delta Z_i}{\kappa C_i} + \frac{2\alpha S_i}{3nV_i} = \frac{2\alpha \langle C_i S_i / V_i \rangle}{3n \langle C_i \rangle}, \quad (6)$$

$$\delta Z_i = \frac{2\alpha\kappa}{3ne^2} \frac{C_i}{\langle C_i \rangle} (\langle C_i S_i / V_i \rangle - \langle C_i \rangle S_i / V_i) \quad (7)$$

Преыдушие расчеты делались в пренебрежении взаимным влиянием заряженных гранул. Потенциал, создаваемый соседней гранулой, меньше потенциала собственного заряда в меру малости размера гранул R по сравнению с расстоянием между ними $N^{-1/3}$. Если зарядка гранул происходит нескоррелировано, то флуктуации потенциала будут расходиться на больших расстояниях, аналогично расходимости потенциала в полностью компенсированном полупроводнике [1]. Таким образом, дальнедействующие флуктуации потенциала приводят к дополнительному коррелированному перераспределению зарядов, экранирующих эти флуктуации. Оценим их величину. Экранирование флуктуаций величины $\delta\phi$ осуществляется за счет перераспределения заряда на гранулах с энергией зарядки, меньше $\delta\phi$. Пусть r -радиус экранирования. Он определяется из условия, что флуктуация заряда δQ в области размера r компенсируется перераспределением по одному электрону с каждой гранулы, имеющей ϵ_i меньше $\delta\phi$:

$$\delta Q/e = \left(\frac{4\pi}{3}\delta Z N r^3\right)^{1/2} = \frac{4\pi}{3} \frac{\delta\phi}{U_c} N r^3. \quad (8)$$

Флуктуация δQ создает потенциал $\delta\phi \sim \delta Q/r$. Отсюда получаем

$$r \sim \left(\frac{\kappa U_c}{e^2 N \delta Z}\right)^{1/2}, \quad \delta\phi \sim U_c \delta Z^{5/4} (NR^3)^{1/4}. \quad (9)$$

Условие, что перераспределяется малая доля электронов в расчете на гранулу, эквивалентно требованию малости $\delta\phi$ по сравнению с U_c . Это справедливо, если $\delta Z^5 N R^3 \ll 1$. Получающиеся дальнедействующие флуктуации потенциала оказываются заведомо меньше характерного собственного потенциала гранул $\phi \sim U_c \delta Z$.

Рассмотрим проводимость композита из сферических частиц при низкой температуре. В случае $\alpha k \ll ne^2$ проводимость осуществляется за счет электронов, возбужденных в верхнюю зону Хаббарда. Поэтому проводимость чисто активационная с энергией активации $\min(|\pm U_c - \mu|)$, с μ , лежащим в хаббардовской щели.¹⁾ Вообще говоря, энергия активации имеет порядок U_c . Поскольку плотность состояний в щели крайне мала, химический потенциал определяется нетипичными флуктуациями. Для случая сферических частиц, казалось бы, такими флуктуациями являются флуктуации размеров частиц, допустим, малые частицы отдают электроны, а большие принимают. Однако, поскольку поверхностная энергия в расчете на электрон зависит от радиуса так же, как кулоновская, проигрыш энергии за счет заряжения не компенсирует выигрыша за счет поверхности и частицы остаются нейтральными независимо от радиуса. Ситуация изменяется при учете несферичности частиц. Проводимость в этом случае будет рассмотрена в другом месте.

Перейдем теперь к пределу бесщелевого диэлектрика. В этом случае основные характеристики транспорта напоминают прыжковый транспорт по примесной зоне, за исключением двух особенностей: в отличие от примесной задачи, прыжки между гранулами не требуют участия фононов в транспорте и того, что характерная энергия прыжка определяется не плотностью состояний, а энергией зарядки. С формальной стороны, задача описывается моделью Миллера-Абрахамса [1], в которой положение уровней атомов заменяется на положение доньев соответствующих гранул ϵ_i . Система уравнений для токов между гранулами j_i и наведенных внешним полем потенциалов гранул φ_i имеет обычный вид, $j_{ij} = eW_{ij}(\varphi_i - \varphi_j)$, где

$$\ln W_{ij} = r_{ij}/a + 1/2T(|\epsilon_i - \epsilon_j| + |\epsilon_i - \mu| + |\epsilon_j - \mu|) = \zeta_{ij},$$

r_{ij} – расстояние между гранулами, a – длина локализации. Электрон прыгает на те узлы, на которых величина ζ_{ij} удовлетворяет критерию связности $\zeta_{ij} < \zeta_c$.

При достаточно высокой температуре, очевидно, туннельный фактор будет ограничивать туннелирование на далекие гранулы. Поэтому будут преобладать прыжки по ближайшим соседям, соответствующие механизму проводимости с постоянной длиной прыжка. Характерная энергия активации определяется некоторой долей U_c , а именно, мы должны выделить те из ближайших соседей, которые обладают доньями в пределах некоторой полоски ξ . Постепенно увеличивая ширину полоски, мы будем включать в сеть все новые и новые узлы. Критическое значение ξ_c , при котором впервые возникает связная сеть, определяет энергию активации $\epsilon_c \sim U_c$. Если считать, что гранулы расположены в периодической квадратной или кубической решетке, то $\epsilon_c^{(2)} = 0.59U_c$ и $\epsilon_c^{(3)} = 0.31U_c$.

¹⁾ Отметим, что проводимость композита из нейтральных гранул рассматривалась в недавней работе [4]. К сожалению, сделанный в этой работе вывод о наличии закона $\ln \sigma \sim T^{-1/2}$ может быть справедлив только в ограниченной области температур. Дело в том, что аппроксимация зависимости длины прыжка от размера зерен линейной функцией несправедлива в пределе больших длин прыжка. В результате, из-за наличия жесткой хаббардовской щели в пределе низких температур, проводимость имеет конечную энергию активации.

С понижением температуры электроны предпочитают прыгать на далекие гранулы, оптимизируя активационный фактор. В результате проводимость системы определяется механизмом переменной длины прыжка. Прыжки могут осуществляться на те из гранул, для которых логарифмы вероятности туннелирования и вероятность активации имеют одинаковый порядок, удовлетворяя критерию связности. Аналогично [1], получаем для проводимости

$$\sigma = A \exp - \left(\frac{T_1}{T} \right)^{1/4}, \quad T_1 \sim U_c N^{-1} a^{-3}. \quad (10)$$

Предэкспонента в (10) дается характерной частотой в грануле $A = v_F/R$. Формула (10) справедлива в температурном диапазоне $(E_F/Z)^{4/3} T_1^{-1/3} \ll T \ll U_c (Na^3)^{1/3}$. Верхний предел определяется требованием, чтобы типичная энергия прыжка не превышала U_c (в противном случае справедлива модель постоянной длины прыжка). Нижний предел связан с необходимостью, чтобы энергия прыжка превышала расстояние между одноэлектронными уровнями энергии, нужное для применимости предположения о непрерывном спектре состояний в грануле.

Для самых низких температур $T \ll (E_F/Z)^{4/3} T_1^{-1/3}$ энергия прыжка оказывается меньше расстояния между одноэлектронными уровнями в грануле E_F/Z . В этом пределе для электрона в начальном состоянии с определенной энергией не найдется гранулы с таким же уровнем. Поэтому при прыжке должна поглощаться или выделяться энергия, то есть должны излучаться или поглощаться фононы или возбуждаться другие электроны. Мы остановимся на фононном механизме. Так как температура низка, электрон может использовать только уровни энергии в данной грануле, ближайšie к μ . В качестве их могут выступать возбужденные по энергии состояния с тем же числом электронов, что и основное состояние, а также состояния с увеличенным или уменьшенным числом электронов. Они должны находиться в пределах рабочей полоски Δ , определяемой типичной энергией прыжка. Рабочая полоска выбирается из условия, что в области размера r найдется хотя бы одно состояние на одной из гранул, входящее в бесконечный кластер. Число состояний на единицу объема определяется числом состояний в одной грануле $Z\Delta/E_F \ll 1$ в диапазоне энергий Δ , умноженной на плотность гранул, доступных электрону с такой энергией, $N\Delta/U_c$. Критерий связности имеет вид $\Delta^2 4\pi/3 ZNr^3/E_F U_c = B_c$. В результате для проводимости получаем

$$\sigma = B \exp - \left(\frac{T_2}{T} \right)^{2/5}, \quad T_2 \sim \left(\frac{E_F U_c}{Z N a^3} \right)^{1/2}. \quad (11)$$

Уравнение (11) дает закон, близкий к $1/2$, наблюдавшийся в ряде экспериментов (см. обзоры [2, 3]). Переход между законами "1/4" и "2/5" происходит при температуре $(E_F/Z)^{4/3} (Na^3/U_c)^{1/3}$.

Подчеркнем, что в отличие от теории кулоновской щели [1], обусловленной дальнедействующим взаимодействием зарядов на разных гранулах, наш подход учитывает только более сильное взаимодействие зарядов на одной и той же грануле. Только вблизи перколяционного перехода $NR^3 \sim 1$ эффекты кулоновской щели становятся соизмеримыми с рассмотренными. Дальнедействующий кулоновский потенциал может повлиять на проводимость при столь низких температурах,

$T \lesssim U_c(NR^3)^{4/9}(Na^3)^{1/3}$, что энергия прыжка становится сравнимой с кулоновским взаимодействием зарядов на соседних зернах.

Отметим также, что мы пренебрегали коллективизацией состояний различных гранул, считая энергию зарядки U_c гораздо большей туннельной амплитуды.

Таким образом, мы показали, что в системе малых металлических гранул они могут быть заряжены даже при нулевой температуре. В зависимости от коэффициента поверхностного натяжения и кулоновской энергии система может быть щелевым или бесщелевым хаббардовским диэлектриком. Для бесщелевого состояния проводимость при низкой температуре является прыжковой с переменной энергией активации, определяемой энергиями зарядки гранул.

Авторы благодарны Б.И.Шкловскому за обсуждение затронутых в статье вопросов, а Российский фонд фундаментальных исследований за финансовую поддержку в рамках гранта # 97-02-18397.

-
1. B.I.Shklovskii and A.L.Efros, *Electronic Properties of Doped Semiconductors*, Springer-Verlag, New-York, 1984.
 2. Ping Sheng, *Phil. Mag.* **B65**, 357 (1992).
 3. C.J.Adkins, in *Metal-Insulator Transitions Revisited*, Eds. P.P.Edwards and C.N.R.Rao, Taylor & Francis, 1995.
 4. Е.З. Мейлихов, *ЖЭТФ* **115**, 1484 (1999).
 5. E.M.Baskin and M. V. Entin, *The 24th Int. Conf. on the Physics of Semiconductors*, Jerusalem, Israel, 1998, Abstracts, v.2, Th-P126.