

## Кластерные электронные состояния

Электронный транспорт в гранулированных структурах с наноразмерными металлическими частицами (гранулами) в изолирующей матрице обладает рядом свойств, существенно отличающих эти структуры от объемных аморфных и кристаллических материалов. Свойства гранулированных структур обусловлены:

(1) Малыми размерами взаимно изолированных наночастиц. Малый размер металлических наночастиц приводит к эффектам макроскопического квантования заряда и явлению кулоновской блокады.

(2) Туннелированием электронов между наночастицами. Процесс туннелирования электронов между частицами, который существенно зависит от наличия дефектов и примесей в диэлектрической матрице, приобретает характер резонансного туннелирования, зависящего от температуры, и определяет не только проводимость системы и разброс ее величины в широких пределах при изменении концентрации металлической фазы, но и температурную зависимость проводимости.

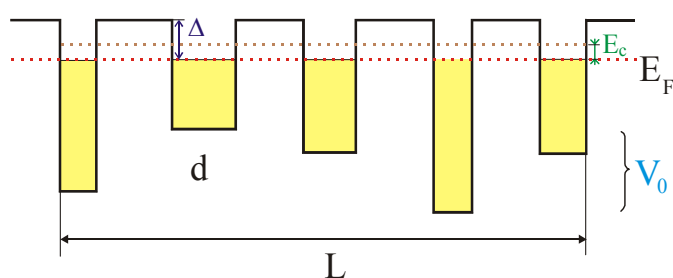
(3) Высокой проводимостью металлических наночастиц по сравнению с проводимостью матрицы. Большая разница в проводимости приводит к существованию области перколяционного порога и проявляется в смене характера проводимости при изменении концентрации металлической фазы. При увеличении концентрации металлических частиц прозрачность туннельных барьеров между ними повышается, что приводит к образованию проводящих кластеров. При определенной концентрации частиц размер кластеров становится бесконечным и в области порога перколяции проводимость приобретает металлический характер.

(4) Если разность энергий между дном зоны проводимости матрицы и энергией Ферми металлических частиц сравнима со значением  $kT$ , то влияние на электронный транспорт в гранулированной структуре будут оказывать термически активированные носители в зоне проводимости.

Вышеприведенные особенности приводят к тому, что зависимости проводимости в гранулированных структурах с наноразмерными металлическими частицами от электрического поля и температуры даже в слабых электрических полях имеют значительно более сложный характер, чем в аморфных структурах, полупроводниках и металлах. В сильных электрических полях гранулированные структуры также существенным образом отличаются от аморфных материалов. Для гранулированных структур с металлическими наночастицами обнаружены: (1) гистерезис удельного сопротивления при действии сильного электрического поля, (2) пики проводимости на температурной зависимости тока при понижении температуры, (3) переходы

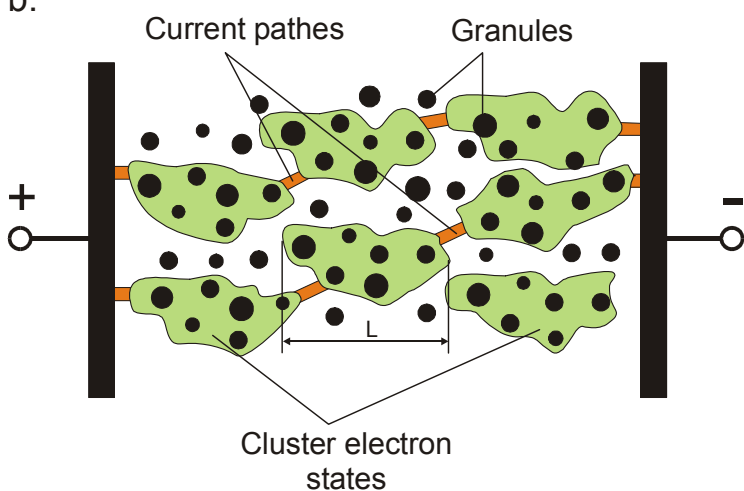
из изолирующего состояния в проводящее при действии электрического поля, (4) обратные переходы при снятии поля и (5) релаксация проводимости. Исследование зависимостей проводимости в сильных электрических полях, а также температурных зависимостей проводимости и диэлектрической проницаемости показало, что проводимость гранулированных структур с металлическими наночастицами не может быть описана классической перколяционной теорией. Попытка объяснить вышеприведенные эффекты, а также обнаруженные значительные изменения диэлектрической проницаемости и увеличение потерь с ростом температуры привела к необходимости модификации классической перколяционной теории и введения кластерных электронных состояний (КЭС) [8, 9].

а.



**Рис. 1.** (а) Энергетическая структура квантовых ям, на которых локализовано кластерное электронное состояние (КЭС). Случайное распределение глубин  $V_0$  квантовых ям гранул определяется разбросом их электрических емкостей.  $L$  - размер локализации КЭС. (б) КЭС в гранулированной структуре.

б.



Туннелирование электронов между частицами приводит к тому, что электроны, находящиеся вблизи уровня Ферми, делокализуются на группе частиц с образованием КЭС, волновая функция которого формируется из волновых функций электронов металлических частиц ( $s$ -,  $p$ -электронов оболочек атомов) и волновых функций электронов локализованных состояний

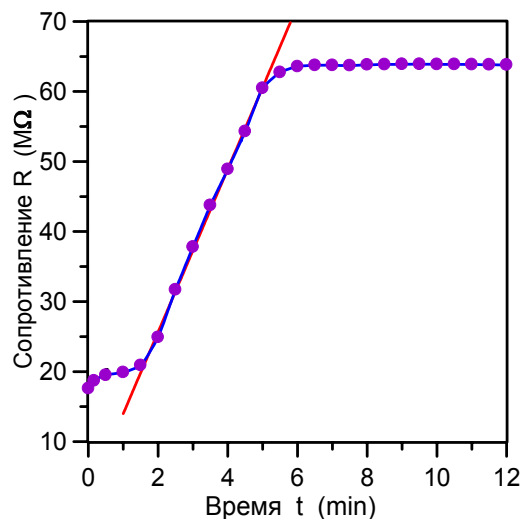
(дефектов, примесей) в матрице (Рис. 1). Характерный размер КЭС определяется коэффициентом туннелирования электрона между частицами и распределением глубин потенциальных ям, образованных разбросом электрических емкостей частиц при нахождении на них электрона, и ниже порога перколяции может быть описан моделью локализации Андерсона [Шкловский Б.И., Эфрос А.Л., *Электронные свойства легированных полупроводников*, М.: Наука, 1979, 416 с.]. Ниже порога перколяции КЭС имеют ограниченные размеры и определяют области проводимости в гранулированной структуре. Так как согласно [Глазман Л.И., Матвеев К.А., *Неупругое туннелирование через тонкие аморфные пленки* // ЖЭТФ, 1988, **94**(6), 332] существенную роль при туннелировании играют процессы неупругого

резонансного туннелирования в каналах, содержащих локализованные состояния в аморфной матрице, размеры КЭС будут зависеть от температуры. Выше порога перколяции размеры КЭС становятся неограниченными и КЭС образует бесконечный проводящий кластер.

Проводимость гранулированной структуры  $\sigma$  определяется совокупностью каналов, которые включают в себя проводящие области с КЭС и области с большим сопротивлением, являющимися диэлектрическими прослойками между КЭС. Поскольку неупругий характер туннелирования через дефекты и примеси увеличивает туннельную прозрачность барьера между высокопроводящими областями и увеличивает размер локализации КЭС с ростом температуры, то при быстром изменении температуры, когда структура КЭС не достигла равновесного состояния, наблюдается релаксация проводимости к равновесному состоянию (Рис. 2). В линейном вольт-амперном режиме было найдено, что отжиг уменьшает количество дефектов в матрице и количество локализованных состояний в туннельных каналах между частицами, что ведет к падению прозрачности туннельных барьеров между КЭС и к уменьшению проводимости матрицы.

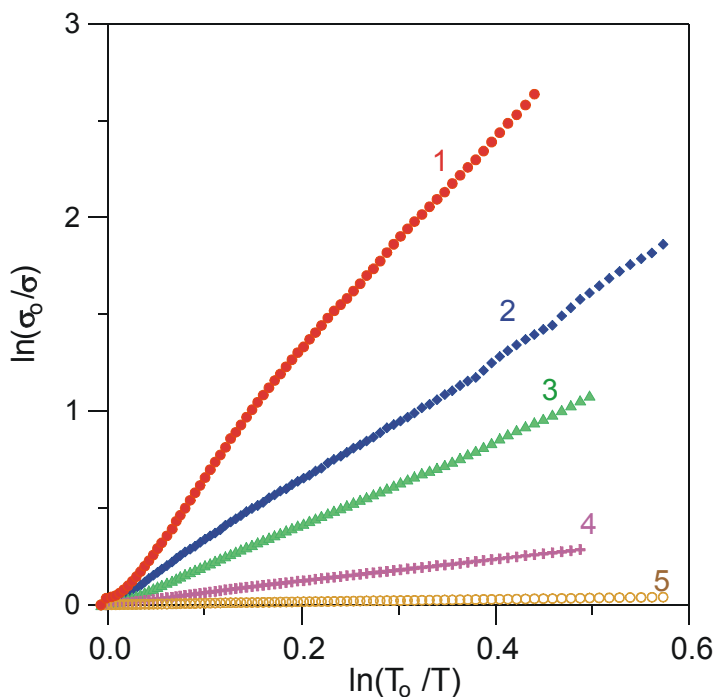
При больших напряженностях электрического поля начинают проявляться эффекты, связанные с туннелированием электронов в зону проводимости матрицы и изменением размера КЭС, вызванным полем. При расстоянии между контактами  $1 \mu\text{m}$  на пленке а-С:Н(Cu) наблюдались переходы из изолирующего состояния в проводящее при действии электрического поля. Группа изолированных кластеров трансформировались в один проводящий кластер. После выключения поля происходила релаксация и проводящий кластер переходил в первоначальное состояние группы изолированных кластеров. Когда гранулированная пленка между контактами находилась в состоянии проводящего кластера, температурная зависимость сопротивления носила металлический характер с большим остаточным сопротивлением. Обнаружены пики проводимости на температурной зависимости тока при понижении температуры в сильных электрических полях, обусловленные декомпозицией кластеров в сильном электрическом поле. Образованием КЭС объясняется также гистерезис вольт-амперных характеристик, наблюдаемый в сильных полях.

Температурные зависимости проводимости (рис. 3) определяются локализованными состояниями в матрице, через которые происходит процесс туннелирования между КЭС. Для

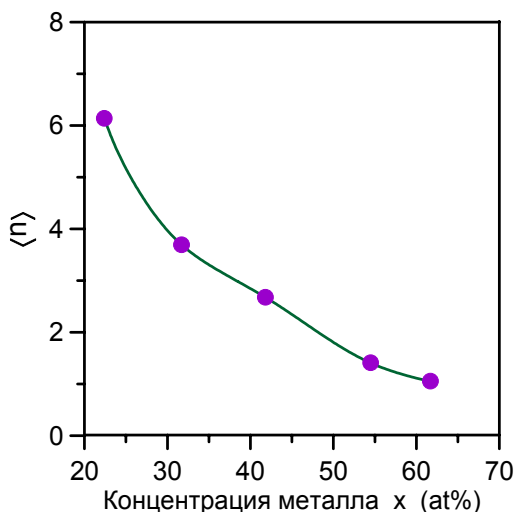


**Рис. 2.** Релаксация сопротивления  $R$  пленки  $(\text{a-C:H})_{84}\text{Cu}_{16}$  после быстрого нагрева от 77 К до 297 К.

нахождения числа локализованных состояний использована теоретическая модель, связывающая стимулированное фононами неупругое резонансное туннелирование через цепочку локализованных состояний в слое между туннельными контактами с температурной зависимостью проводимости  $\sigma(T)$ , которая при наличии в канале  $n$  примесей имеет степенной вид [Глазман Л.И., Матвеев К.А., *Неупругое туннелирование через тонкие аморфные пленки* // ЖЭТФ, 1988, **94**(6), 332]. Среднее число локализованных состояний  $\langle n \rangle$  между КЭС, которые принимают участие в электронном транспорте, определяется степенью температурных зависимостей  $\gamma$ :  $\langle n \rangle = [\gamma - 1 + (\gamma^2 + 2\gamma + 9)^{1/2}]/2$ . Число  $\langle n \rangle$  падает с увеличением концентрации частиц (Рис. 4). При  $n \rightarrow \infty$  суммарная проводимость по всем каналам  $\sigma$  переходит от режима резонансного туннелирования к режиму прыжковой проводимости, определяемому законом Мотта.



**Рис. 3.** Относительные температурные зависимости проводимости неотожженных образцов  $a\text{-SiO}_2(\text{Co}, \text{Nb}, \text{Ta})$  при различных концентрациях гранул  $x$ , at. %: 1 - 22.4, 2 - 31.7, 3 - 41.9, 4 - 54.5, 5 - 61.7.



**Рис. 4.** Среднее число локализованных состояний  $\langle n \rangle$  в туннельных каналах между кластерами в зависимости от концентрации металлической фазы  $x$  в неотожженных пленках  $a\text{-SiO}_2(\text{Co}, \text{Nb}, \text{Ta})$ .