

Влияние окисления на электрические свойства гранулированных наноструктур меди

© В.М. Кожевин, Д.А. Явсин, И.П. Смирнова, М.М. Кулагина, С.А. Гуревич

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: vmk@pltec.ioffe.rssi.ru

(Поступила в Редакцию 7 марта 2003 г.)

Исследовались структурные и электрические свойства тонких гранулированных металлических пленок, полученных методом лазерной электродисперсии. Установлено, что такие структуры, состоящие из аморфных частиц меди размером 5 nm, крайне устойчивы к окислению. Так, при окислении на воздухе частицы меди покрываются окисными оболочками Cu_2O толщиной около 1 nm за время порядка нескольких дней, после чего дальнейший рост толщины окисла прекращается. Проводимость окисленных плотноупакованных структур осуществляется за счет туннельных переходов электронов между отдельными частицами, в то время как в частично окисленных структурах протекание тока связано с туннельными прыжками электронов между проводящими ансамблями, состоящими из нескольких наночастиц. Показано, что размеры наночастиц, а также размеры проводящих ансамблей, могут быть определены с помощью анализа температурных зависимостей проводимости и независимо из вида вольт-амперных характеристик пленок.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 01-02-17827, 02-03-32609), МНТЦ (проект В № 678), программы МНПТ „Технология низкоразмерных объектов и систем“ (ГК № 40.072.1.1.1178).

Гранулированные металлы — структуры, состоящие из металлических частиц нанометрового размера — могут служить основой для создания новых приборов наноэлектроники [1], новых типов твердотельных катализаторов [2], использоваться в других областях нанотехнологий [3]. Электрические свойства таких структур в значительной мере зависят от размеров проводящих наночастиц и от плотности (объемной или поверхностной) их упаковки. Если в среднем по структуре плотность частиц мала, то статическая проводимость такой среды будет весьма низкой. В другом предельном случае очень большой плотности, когда значительное число частиц соприкасается [4], в структуре могут образоваться достаточно протяженные проводящие ансамбли [5], и в целом проводимость такой структуры будет иметь металлический характер. Чаще всего наибольший интерес представляют структуры с промежуточной плотностью, такие, в которых среднее расстояние между частицами порядка их размера, т. е. порядка нескольких нанометров. В этом случае проводимость среды обусловлена туннелированием электронов через зазоры между частицами. Вероятность туннелирования зависит от размеров частиц, высоты, ширины и формы туннельных барьеров, температуры среды [6]. Проводимость металлических наноструктур в туннельном режиме существенно зависит также от таких факторов структурного и энергетического беспорядка, как разброс размеров частиц, характер корреляций в их взаимном расположении, наличие случайного потенциала на частицах [7]. Перечисленные параметры структур могут сильно варьироваться в зависимости от технологии их получения, что сильно усложняет задачу описания проводимости таких сред.

В настоящей работе объектом исследования служили гранулированные наноструктуры меди, полученные методом лазерной электродисперсии [8]. Основу этого метода составляет лазерная абляция металлической (медной) мишени. Условия процесса абляции выбираются таким образом, что капли расплавленного металла, инжектируемые с поверхности мишени в плазму лазерного факела, заряжаются до порога капиллярной неустойчивости и делятся на более мелкие частицы. В работе [8] показано, что при определенных условиях имеет место процесс каскадного деления капель, конечным продуктом которого являются наночастицы меди. Образовавшиеся наночастицы быстро остывают, экстрагируются из зоны плазмы электрическим полем и направляются на подложку. В зависимости от времени нанесения на подложку могут быть получены покрытия с различной плотностью частиц и различной толщины. Характерная особенность данного метода состоит в том, что разброс размеров получаемых частиц меди достаточно мал: при среднем размере частиц 5 nm относительный разброс не превышает $\approx 20\%$. После приготовления гранулированных пленок в вакууме структуры экспонировались на воздухе, в результате чего происходило постепенное их окисление с образованием на поверхности наночастиц меди окисных оболочек. Предполагается, что эти оболочки наряду с воздушными зазорами между частицами служат барьерами при туннелировании электронов.

В работе изучались особенности проводимости гранулированных пленок меди, полученных методом лазерной электродисперсии. Проводимость измерялась в латеральной геометрии пленок. Показано, что величина проводимости плотноупакованных структур крайне чувствительна как к характеру взаимного расположения

частиц в объеме пленки, так и к степени окисления структуры. Так, в исследуемых пленках в силу специфики самоорганизации частиц наблюдался очень резкий переход от туннельного к металлическому режиму проводимости. Из измерений проводимости следует также, что естественное окисление наночастиц меди на воздухе происходит очень медленно. Этот результат находится в согласии с результатами, полученными другими авторами [9] с помощью структурных исследований. Столь медленное окисление наночастиц меди является, по-видимому, следствием того, что они имеют аморфную структуру. В работе получено также простое выражение для проводимости гранулированных пленок, справедливое как в слабых, так и в сильных полях. С помощью этого выражения анализируется вид вольт-амперных характеристик и температурных зависимостей проводимости, что позволяет установить зависимость характерного размера проводящего ансамбля от времени окисления структуры.

1. Структурные свойства пленок

Структурные свойства пленок изучались методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). При нанесении пленок в качестве подложек использовались пластины кремния, покрытые слоем термического окисла; глубина рельефа поверхности окисла не превышала 2 нм. На рис. 1 приведена полученная с помощью ПЭМ микрофотография структуры, время нанесения которой было равно 3 мин. Анализ этого изображения и картин дифракции прошедших электронов показывает, что данная структура состоит из гранул меди размером около 5 нм и что эти частицы являются аморфными. На фотографии изображения частиц не перекрываются, из чего можно заключить, что при данном времени нанесения частицы расположены на подложке в один слой. Видно, что заполнение этого слоя неравномерное — наблюдается образование ансамблей (островков), состоящих из нескольких тесно соприкасающихся частиц. На представленной фотографии хорошо видна также сетка зазоров, которые разделяют образовавшиеся островки. Размер этих зазоров практически постоянен по структуре и равен примерно 3 нм. Имеется также небольшое число частиц (на рис. 1 они выглядят более темными), которые принадлежат второму слою. Частицы второго слоя в основном попадают в зазоры между островками.

Тот факт, что в процессе нанесения пленок методом лазерной электродисперсии заполнение второго слоя частиц начинается только после полного формирования первого слоя, подтверждается результатами исследований, выполненных ранее с помощью атомно-силового микроскопа [8]. Как отмечалось в [10], послойное формирование структур, а также образование островков в первом слое частиц может быть обусловлено кулоновским

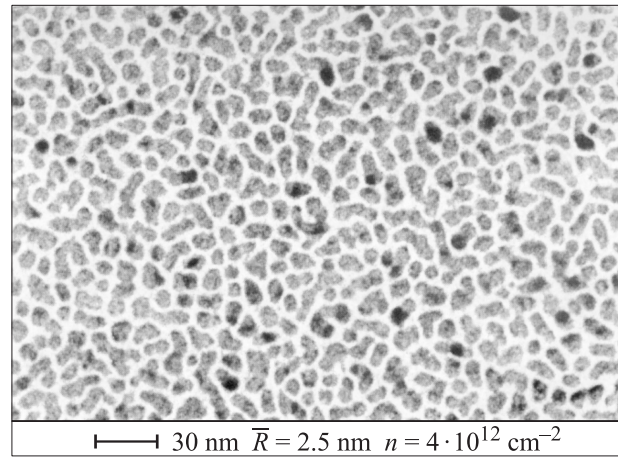


Рис. 1. Фотография гранулированной пленки меди (ПЭМ, вид сверху). Время нанесения пленки 3 min.

взаимодействием заряженных частиц, поступающих на подложку с частицами, осаждающимися на ее поверхность во время предыдущих импульсов лазера. Отметим, что для получения достоверной информации о структуре пленок с помощью ПЭМ изображения должны были регистрироваться при минимальном токе пучка электронов. При слишком больших токах вследствие поглощения электронов частицы заряжались и перемещались по поверхности подложки, что приводило к существенной модификации структур.

Структуры, изготовленные методом лазерной электродисперсии в вакуумной камере, затем экспонировались на воздухе, в результате чего происходило их естественное окисление. Для определения содержания кислорода в структурах использовался метод РФЭС. В обзорных спектрах фотоэлектронов, полученных в широком диапазоне кинетических энергий, помимо линий, характерных для адсорбированного углерода и воды, линий, обусловленных наличием кремния в подложке, отчетливо наблюдалась линия кислорода $1s_{1/2}$. В рассматриваемом случае, когда поверхность подложки, состоящей из окисла кремния SiO_2 , покрыта достаточно плотным слоем гранул меди, наличие данной линии можно связать с кислородом, аккумулированным в результате окисления в пределах гранулированной пленки. Справедливость такого подхода обусловлена также малой глубиной выхода характеристических электронов, регистрируемых методом РФЭС (см., например, [11]). Концентрация кислорода измерялась по интенсивности этой линии. В пленке, которая наносилась в течение 2 min и затем экспонировалась на воздухе в течение 30 min, измеренная концентрация кислорода была примерно равна 16 vol.%. Для того чтобы исключить вклад кислорода, адсорбированного на поверхности, спектры фотоэлектронов измерялись также после кратковременного травления образца ионами Ar^+ , в результате чего с поверхности удалялся слой толщиной 0.5 нм.

В результате травления содержание кислорода уменьшилось до ≈ 10 vol.%. Для интерпретации полученных результатов необходимо сделать предположение о структуре образующегося окисла.

Для массивных образцов меди известно, что процесс их окисления развивается в основном за счет диффузии атомов меди сквозь растущую пленку окисла к поверхности, при этом окисление происходит по схеме $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{CuO}$ [12]. В соответствии с результатами работ [9,13] окисление частиц меди размером от нескольких до десятков нанометров происходит по такой же схеме, однако общий вывод, который подтверждается исследованиями многих авторов, состоит в том, что при комнатной температуре скорость окисления уменьшается по мере уменьшения размера частиц. При этом для частиц меди размером несколько нанометров время, необходимое для достижения конечной фазы окисления — окисла CuO , может быть очень большим — таким, что эта фаза не достигается за разумное время наблюдения. Таким образом, можно предположить, что в нашем случае после экспозиции пленок на воздухе в течение времени от десятков минут до нескольких дней продуктом окисления является закись меди Cu_2O . Предполагая также, что наночастицы имеют сферическую форму и что толщина окисной оболочки однородна по структуре, на основе приведенных выше экспериментальных результатов можно получить, что толщина оболочки из закиси меди, покрывающей частицы меди, равна в среднем 0.8 nm. Таким образом, рассматриваемые наночастицы содержат ядро из аморфной меди размером 4 nm, покрытое слоем закиси меди толщиной 0.8 nm (толщина одного монослоя закиси меди ~ 0.4 nm).

2. Зависимость проводимости от толщины и времени окисления пленок

Как отмечалось выше, рассматриваемые структуры из-за самоорганизации частиц в процессе нанесения являются локально неоднородными. Однослойные пленки имеют островковую структуру. Внутри островков частицы плотно соприкасаются друг с другом, так что вероятность переходов электронов между частицами внутри островков достаточно велика. В то же время островки разделены зазорами размером около 3 nm, что практически исключает возможность туннелирования между островками. Таким образом, проводимость однослойных покрытий должна быть очень низкой. Возникновение непрерывных токовых путей в плоскости пленки возможно лишь при появлении частиц второго слоя, которые замыкают промежутки между островками. Образование токовых путей в структуре схематически показано на рис. 2. Число токовых путей и проводимость пленки определяются в первую очередь степенью заполнения второго слоя. Кроме того, проводимость

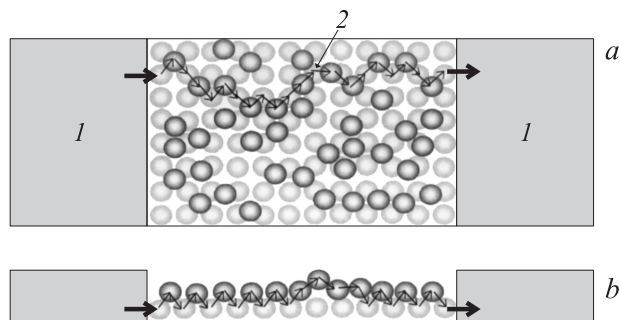


Рис. 2. Образование непрерывного токового канала в структуре с частично заполненным вторым слоем гранул. *a* — вид сверху, *b* — вид сбоку вдоль токового пути. 1 — металлический контакт; 2 — токовый путь.

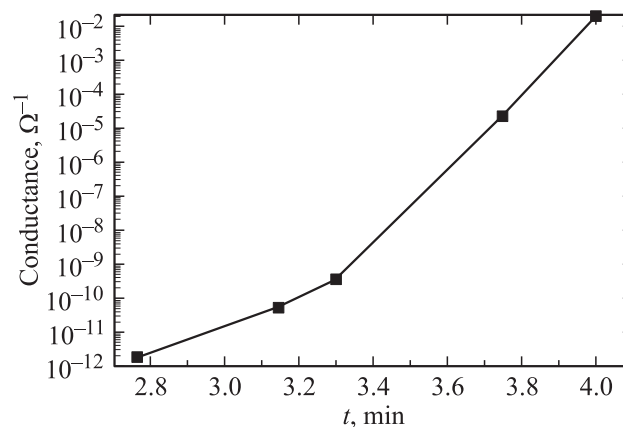


Рис. 3. Зависимость проводимости пленок от времени нанесения t .

пленки с частично заполненным вторым слоем частиц будет, очевидно, чрезвычайно чувствительна к величине диэлектрических зазоров между частицами, расположенными внутри островков, и между частицами первого и второго слоя. Соответственно изменение проводимости пленки, обусловленное изменением величины этих диэлектрических зазоров, может использоваться для контроля степени окисления структур.

Измерение продольной проводимости пленок осуществлялось на специально изготовленных тестовых образцах. Для изготовления образцов на поверхность подложек из окисленного кремния вначале напылялся слой Cr толщиной 30 nm, и методом взрывной литографии формировались контактные площадки размером 400×400 μm , расстояние между этими площадками варьировалось в пределах одного образца от 5 до 200 μm . Затем в зазоры между контактами наносилась пленка гранулированной меди. Перед проведением измерений все образцы выдерживались на воздухе в течение одинакового времени (30 min). Измерения проводились при комнатной температуре. На рис. 3 приведена зависимость проводимости пленок от времени их нанесения.

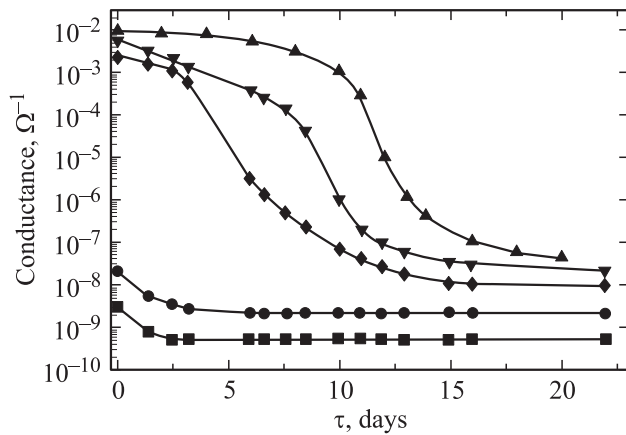


Рис. 4. Зависимость проводимости пленок от времени τ нахождения на воздухе при комнатной температуре.

Как видно из этого рисунка, временной порог появления проводимости (определяемый порогом чувствительности измерительной системы, $\sim 10^{-12} \Omega^{-1}$) равен примерно 2.8 min. Это время хорошо согласуется с представлениями о структурных свойствах пленок и соответствует началу формирования второго слоя наночастиц. На рис. 3 видно также, что по мере заполнения второго слоя в интервале времен нанесения от 3 до 4 min проводимость структур возрастает на 9 порядков величины. Нетрудно видеть, что при этом поверхностная плотность частиц изменяется всего на $\sim 25\%$. Отметим, что при достижении величины проводимости $\sim 10^{-3} \Omega^{-1}$, несмотря на проведенное кратковременное окисление, проводимость пленок имела металлический характер. Таким образом, для рассматриваемых тонких гранулированных пленок в силу специфики их организации переход диэлектрик–металл происходит очень быстро в процессе заполнения второго слоя наночастиц.

Зависимости проводимости пленок с частично заполненным вторым слоем гранул от времени нахождения структуры на воздухе представлены на рис. 4. Как видно из этого рисунка, характер изменения проводимости во времени существенным образом зависит от степени заполнения гранулами второго слоя или, что то же самое, от начальной проводимости образцов. Так, для пленок с большой начальной проводимостью время выхода на стационарное значение проводимости составляет около 15 дней, а для пленок с меньшей проводимостью (меньшим числом гранул во втором слое) стадия быстрого изменения проводимости заканчивается после двух дней. После первой стадии окисления проводимость пленок стабилизируется. Контрольные измерения показали, что для тонких пленок с относительно небольшим числом гранул во втором слое проводимость, достигнутая после первой стадии окисления, в дальнейшем практически не меняется в течение двух-трех месяцев с момента изготовления структуры. Это означает, что в течение столь длительного отрезка времени ядра наночастиц

остаются металлическими, а толщина и состав окисных оболочек — практически неизменными.

Исследования проводимости пленок, состоящих из двух и более слоев гранул, показали, что она имеет металлический характер и близка к проводимости тонкой сплошной медной пленки. При этом сопротивление гранулированных пленок толщиной более 15 nm (состоящих из трех и более слоев частиц) оставалось постоянным в течение всего доступного срока измерений (до трех лет). Этот эффект можно объяснить тем, что верхний слой гранул предотвращает окисление нижних слоев, так что на гранулах нижних слоев не образуется окисных оболочек и они непосредственно контактируют друг с другом, обеспечивая металлическую проводимость всей пленки. Отметим, что низкая активность наночастиц меди по отношению к окислению наблюдалась в ряде работ [9,14], однако в большинстве случаев условия проведения экспериментов и свойства самих частиц были различными, что не позволяет установить однозначную зависимость скорости окисления от размеров. Наблюдаемая в наших экспериментах чрезвычайно высокая устойчивость структур меди к окислению может быть связана с тем, что наночастицы, полученные методом лазерной электродисперсии, имеют аморфную структуру. Это предположение согласуется с тем, что, как известно, аморфные металлы более устойчивы к коррозии, чем обычные металлы, имеющие поликристаллическую структуру [15].

3. Температурные зависимости проводимости и вольт-амперные характеристики окисленных пленок

В гранулированных металлических наноструктурах положительно и отрицательно заряженные частицы могут возникать как в результате туннельных переходов электронов между соседними изначально нейтральными гранулами, так и вследствие инжекции электронов (дырок) с электродов. В случае больших энергий ионизации или сравнительно низких температур в системе имеются только однократно заряженные частицы, т.е. частицы с одним лишним или одним недостающим электроном. Именно этот случай будет рассматриваться далее. Если в структуре имеется некоторое количество заряженных частиц, то под действием электрического поля будет происходить дрейф зарядов, обусловленный туннельными переходами. В этом случае плотность тока в пленке дается обычным выражением

$$j = e(n_- v_- + n_+ v_+), \quad (1)$$

где e — заряд электрона, n_- и n_+ — плотности отрицательно и положительно заряженных гранул соответственно, v_{\pm} — дрейфовая скорость переноса электронов (–) или дырок (+) во внешнем электрическом поле.

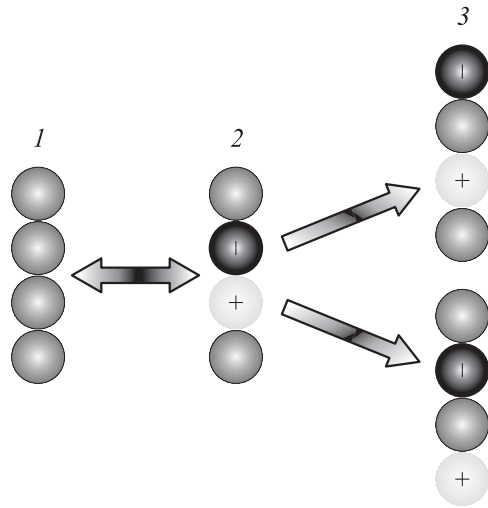


Рис. 5. Схема процесса двухступенчатой ионизации гранул: 1-2 — формирование диполя заряженных гранул, 2-1 — рекомбинация диполя заряженных гранул, 2-3 — формирование пары независимых заряженных гранул.

Плотность заряженных гранул определяется скоростями генерации и рекомбинации зарядов. В слабых электрических полях доминирует термоактивационный механизм генерации, и в этом случае выражение для плотности заряженных частиц можно найти на основе статистического подхода [16]. В сильном поле существенную роль играют также процессы полевой ионизации нейтральных гранул. Для нахождения плотности заряженных частиц в широком диапазоне приложенных полей рассмотрим генерационно-рекомбинационный баланс с учетом процессов термической и полевой ионизации.

Процесс ионизации первоначально нейтральных гранул схематически показан на рис. 5. Как видно из этого рисунка, ионизация гранул осуществляется в два этапа: вначале вследствие обмена электронами между соседними нейтральными гранулами формируется диполь, состоящий из двух противоположно заряженных соседних частиц (переход 1-2), затем разделение диполя приводит к образованию независимых заряженных гранул (переходы 2-3). Если, наоборот, в результате миграции зарядов положительно и отрицательно заряженные гранулы окажутся на соседних позициях, может произойти рекомбинация зарядов.

В общем случае частота туннельных переходов электронов между соседними металлическими гранулами, отделенными друг от друга диэлектрическим промежутком толщиной s , равна [6]

$$r = \frac{\gamma}{h} \exp(-2\chi s) \frac{\Delta}{1 - e^{-\Delta/kT}} = A \frac{\Delta}{1 - e^{-\Delta/kT}}, \quad (2)$$

где γ — геометрический фактор, зависящий от формы частиц, χ — постоянная туннелирования,

$\chi = [2m\phi/\hbar^2]^{1/2}$, ϕ — эффективная высота диэлектрического барьера, Δ — изменение электростатической энергии системы гранул, обусловленное данным переходом, $A \equiv \frac{\gamma}{h} \exp(-2\chi s)$. При переходе 1-2 электростатическая энергия системы гранул изменяется на величину $\Delta_{12} = eU_d - E_{12}$, где U_d — разность потенциалов соседних гранул, между которыми происходит переход, E_{12} — энергия образовавшегося диполя. При обратном переходе 2-1, т.е. при рекомбинации диполя, имеем $\Delta_{21} = E_{12} - eU_d$. Аналогично изменение энергии при переходе 2-3 равно $\Delta_{23} = eU_d - 2E + E_{12}$, где E — работа, необходимая для переноса электрона из бесконечности на нейтральную гранулу. В [6] показано, что $E \approx E_{12}$; таким образом, $\Delta_{12} = -\Delta_{21} \approx \Delta_{23} = eU_d - E$. Соответствующие частоты переходов, вычисленные из (2), равны

$$r_{12} = r_{23} = A \frac{eU_d - E}{1 - \exp\left(\frac{E - eU_d}{kT}\right)},$$

$$r_{21} = A \frac{E - eU_d}{1 - \exp\left(\frac{eU_d - E}{kT}\right)}. \quad (3)$$

Используя эти выражения для частот переходов, можно найти частоту двухступенчатого процесса ионизации $r_i = r_{12}r_{23}/(r_{21} + r_{23})$. Учитывая, что электростатическая энергия однократно заряженной наночастицы, имеющей размер 5 nm, равна $E \approx 200$ meV, а величина eU_d в описываемых экспериментах не превышает 20 meV, можно описать частоту ионизации при температуре, близкой к комнатной ($kT \leq 25$ meV), простым соотношением

$$r_i \approx AE \exp\left[\frac{2(eU_d - E)}{kT}\right]. \quad (4)$$

В общем случае туннельный переход электрона может происходить под углом φ по отношению к вектору напряженности электрического поля. Для учета этой возможности в выводе (4) следует заменить U_d на $U_d \cos \varphi$ и затем усреднить выражение для r_i по углу φ . Усреднение по углам приводит к усложнению явного вида зависимости (4), однако, как показывает анализ, при этом коррекция величины r_i сводится к появлению множителя порядка $\frac{kT}{kT + 2eU_d}$, величина которого не сильно отличается от единицы. Наконец, зная частоту ионизации, можно вычислить интенсивность генерации заряженных частиц обоих знаков: $\Gamma_i = 2n_0 r_i$, где n_0 — плотность нейтральных гранул.

Туннелирование электрона с образовавшейся отрицательно заряженной частицы на соседнюю нейтральную или с нейтральной частицы на соседнюю положительно заряженную обеспечивает движение заряда в объеме пленки. Если в результате этого движения противоположные заряды оказываются на соседних гранулах, то эти заряды рекомбинируют за очень короткое время, равное $1/r_{21}$. Интенсивность рекомбинации заряженных частиц дается выражением $\Gamma_r = 2n\nu_T\sigma$, где n — плотность положительно либо отрицательно заряженных

частиц, $v_T = d \cdot r|_{\Delta=0} = AdkT$ — тепловая скорость перемещения заряда, осуществляемого за счет термоактивированного туннелирования электронов, $\sigma \approx d$ — сечение рекомбинации (равное расстоянию между центрами соседних проводящих частиц). Полученное выражение для v_T справедливо, если размеры частиц фиксированы и размеры туннельных зазоров вдоль токовых путей постоянны. В этом случае можно считать, что в отсутствии внешнего поля туннельный переход электрона с заряженной частицы на соседнюю нейтральную частицу происходит без изменения энергии. Именно такими свойствами обладают рассматриваемые нами монодисперсные структуры, в которых размер туннельных зазоров определяется толщиной окисной оболочки гранул. В не полностью окисленных структурах такой подход также оказывается применимым, поскольку вероятности туннельных переходов на всем протяжении выбранного токового пути не могут сильно варьироваться [5].

В стационарном состоянии интенсивность генерации равна интенсивности рекомбинации зарядов, т.е. выполняется соотношение $\Gamma_i = \Gamma_r$. Если плотность заряженных частиц мала, $n \ll n_0$, это соотношение легко преобразовать к виду

$$n \approx n_0 \sqrt{\frac{E}{kT + 2eU_d}} \exp\left(\frac{eU_d - E}{kT}\right). \quad (5)$$

Подставляя в (5) экспериментальные значения параметров $E \approx 200$, $U_d \approx 20$ и $kT \approx 25$ meV ($T \approx 300$ К), получаем оценку плотности заряженных частиц $n \approx 10^{-3}n_0$, которая подтверждает справедливость сделанного выше предположения. Отметим, что, поскольку в рассматриваемом процессе ионизации рождается одинаковое количество отрицательно и положительно заряженных частиц и интенсивности их рекомбинации равны, в однородной системе в стационарном состоянии всегда соблюдается условие электронейтральности $n_- = n_+ = n$.

Для определения входящих в выражение (1) величин дрейфовых скоростей v_{\pm} необходимо более подробно рассмотреть процесс перемещения электрона (дырки) при туннелировании под влиянием внешнего поля. Как и раньше, будем считать, что все частицы имеют одинаковый размер и образуют плотноупакованную структуру с фиксированным размером туннельных зазоров. Если перемещение электрона происходит во внешнем поле за счет туннелирования с отрицательно заряженной гранулы на нейтральную, то изменение энергии системы при переходе равно $\Delta = eU_d \cos \varphi$, где φ — угол между направлением перехода и вектором напряженности электрического поля. (Такое же изменение энергии имеет место при переходе дырки). Соответственно частота перемещений заряда r_{dr} в различных направлениях описывается выражением

$$r_{dr} = A \cdot \frac{eU_d \cos \varphi}{1 - \exp\left(-\frac{eU_d \cos \varphi}{kT}\right)}. \quad (6)$$

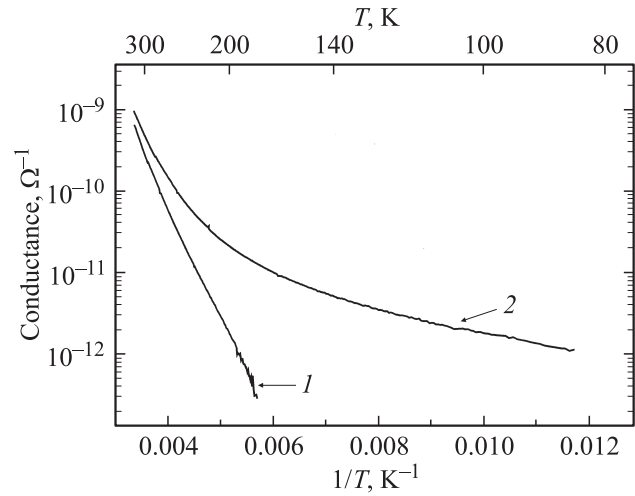


Рис. 6. Температурные зависимости проводимости пленки, измеренные в разные моменты времени: после экспозиции на воздухе в течение недели (1) и сразу после нанесения пленки (2).

Усреднение r_{dr} по всем направлениям позволяет вычислить направленную скорость перемещения зарядов

$$v_{\pm} = \frac{d}{2\pi} \cdot \int_0^{2\pi} r_{dr} \cdot \cos \varphi d\varphi. \quad (7)$$

В результате интегрирования получаем

$$v_{\pm} = \frac{1}{4} AeU_d \cdot d. \quad (8)$$

Подставляя (5) и (8) в (1), получим окончательное выражение для плотности тока

$$j = \frac{1}{2} Ae^2 dn_0 U_d \sqrt{\frac{E}{kT + 2eU_d}} \exp\left(\frac{eU_d - E}{kT}\right). \quad (9)$$

Учитывая, что средняя величина падения напряжения между соседними гранулами в направлении поля есть $U_d = Ud/L$, где U — напряжение, прикладываемое к контактам, а L — размер зазора между электродами, из (9) получаем, что

$$j \propto U \sqrt{\frac{E}{kT + 2eUd/L}} \exp\left(\frac{eUd/L - E}{kT}\right). \quad (10)$$

Выражение (10) определяет вид вольт-амперных характеристик и температурных зависимостей проводимости гранулированных пленок.

Рассмотрим вначале ход температурной зависимости проводимости и влияние окисления пленки на эту зависимость. На рис. 6 приведены температурные зависимости проводимости одной и той же пленки, измеренные сразу после изготовления пленки и после экспозиции образца на воздухе в течение одной недели,

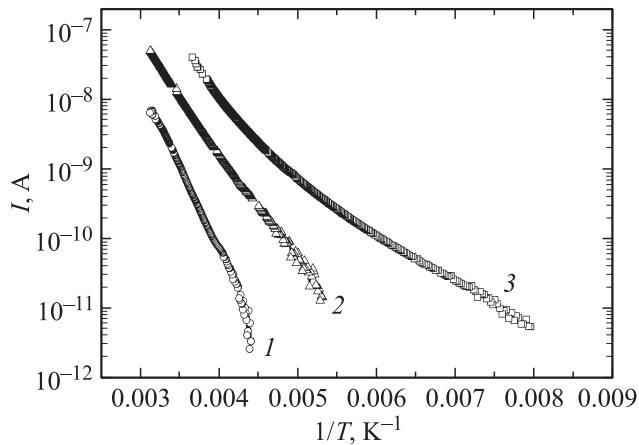


Рис. 7. Температурные зависимости проводимости, измеренные при трех различных величинах напряжения: 1 (I), 10 (2) и 40 V (3). Зазор $5 \mu\text{m}$.

когда значение проводимости пленки стабилизировалось (рис. 4). Измерения проводились при фиксированном напряжении на межэлектродном зазоре $U = 1 \text{ V}$. Как следует из выражения (10), при фиксированном напряжении и постоянной по структуре величине энергии E должна наблюдаться температурная зависимость проводимости близкая к активационной, дающая линейную зависимость в координатах $(\ln \sigma, 1/T)$.¹ В эксперименте такая зависимость наблюдалась для окисленной пленки. Величина E , найденная из наклона кривой I на рис. 6, составляет 200 meV . Используя приближенное выражение для этой энергии $E \approx e^2/3\pi\epsilon\epsilon_0 D$ (ϵ — эффективная проницаемость среды, D — диаметр частицы), полученное в рамках дипольного приближения [18], можно определить соответствующий характерный размер проводящих частиц $D \approx 5 \text{ nm}$, что совпадает с основным размером наночастиц меди в данных структурах (разд. 1). Другими словами, в окисленных пленках, проводимость которых стабилизировалась во времени, диэлектрические зазоры равномерно сформировались между всеми гранулами в структуре (в том числе и между гранулами, расположенными внутри островков первого слоя).

Нелинейная температурная зависимость проводимости, представленная кривой 2 на рис. 6, соответствует, очевидно, случаю зависящей от температуры величины E . Вид этой кривой указывает на то, что в свежеприготовленных пленках при низких температурах токовые пути проходят по ансамблям частиц или проводящим островкам сравнительно большого размера, для которых эффективная величина E мала. При высоких температурах токовые пути проходят в том числе и по более мелким частицам. Из этого следует, что в свежеприготовленных пленках имеются лишь фрагменты

¹ Другое важное условие линейности температурной зависимости проводимости состоит в малости амплитуды случайного потенциала на гранулах [17]. Это условие также хорошо выполняется в рассматриваемых структурах.

сетки диэлектрических зазоров, которая формируется при полном окислении структуры.

Из выражения (10) следует также, что наклон температурной зависимости проводимости в координатах $(\ln \sigma, 1/T)$ определяется разностью $E - eUd/L$, т. е. при небольших напряжениях наклон кривой в основном задается величиной E , а при увеличении напряжения он начинает уменьшаться. Действительно, как видно на рис. 7, для окисленной пленки наклон температурной зависимости проводимости уменьшается при увеличении напряжения, при котором эта зависимость измещается.

Рассмотрим вид вольт-амперных характеристик пленок. Как следует из (10), зависимость тока от напряжения в основном определяется произведением вида $U \exp(\frac{eUd}{kTL})$. Далее для анализа этой зависимости удобно перейти к нормированной характеристике. Вводя параметры $i = I/I_{\text{max}}$ и $u = U/U_{\text{max}}$, где I_{max} есть максимальный ток при максимальном напряжении U_{max} , получим

$$i = \frac{I}{I_{\text{max}}} = \frac{U}{U_{\text{max}}} \exp \left[\frac{ed(U - U_{\text{max}})}{kTL} \right] = u \exp[\beta(u - 1)], \quad (11)$$

где $\beta = edU_{\text{max}}/kTL$. Как видно из (11), кривизна вольт-амперной характеристики в координатах (u, i) зависит от единственного параметра β . Отметим, что при фиксированных значениях U_{max} , L и T величина параметра β определяется только величиной d .

В экспериментах по исследованию вольт-амперных характеристик было обнаружено, что степень их кривизны уменьшается при увеличении времени экспозиции свежеприготовленных пленок на воздухе. Этот эффект хорошо виден на рис. 8, где приведено несколько нормированных характеристик одной и той же пленки, измеренных в разные моменты времени. Для характеристики,

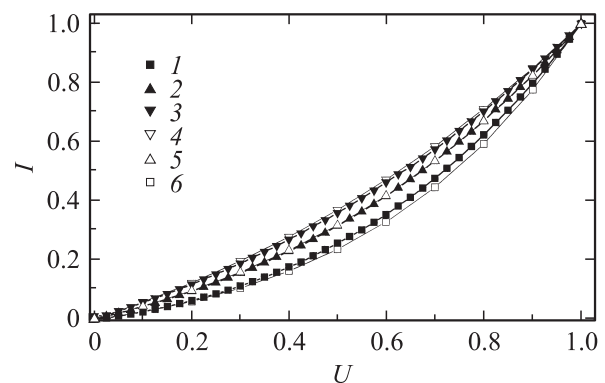


Рис. 8. Нормированные вольт-амперные характеристики, измеренные после различной по длительности экспозиции пленок на воздухе. Эксперимент: $I_{\text{max}} = 1.6 \cdot 10^{-7} \text{ A}$ сразу после нанесения пленки (1), $I_{\text{max}} = 6.8 \cdot 10^{-9} \text{ A}$ через три дня (2), $I_{\text{max}} = 3.1 \cdot 10^{-9} \text{ A}$ через семь дней (3). Расчет, β : 0.6 (4), 0.9 (5), 1.5 (6).

полученной сразу после нанесения пленки, наилучшее совпадение экспериментальной и теоретической кривых достигается при $\beta = 1.5$, что соответствует пленке со средним расстоянием между центрами проводящих ансамблей $d \approx 18$ nm. Такие ансамбли могут состоять из 3-4 соприкасающихся гранул размером 5 nm. После экспозиции пленки на воздухе в течение 3 дней параметр β уменьшается до 0.9. В этом случае $d \approx 10.8$ nm, т.е. проводящие ансамбли состоят в среднем из двух гранул. Окисление пленки на воздухе в течение 7 дней приводит к дальнейшему уменьшению степени нелинейности экспериментальной характеристики. Сравнение ее с теоретической кривой дает $\beta = 0.6$ и $d \approx 7.2$ nm, что практически соответствует плотной упаковке наночастиц меди размером 5 nm. Таким образом, из вида вольт-амперных характеристик также следует вывод о том, что после длительного окисления структуры на воздухе диэлектрические зазоры равномерно формируются вокруг всех гранул в структуре.

Таким образом, показано, что проводимость гранулированных металлических структур существенно зависит как от плотности упаковки и характера взаимного расположения проводящих частиц, так и от степени их окисления, т.е. от наличия, размеров и свойств диэлектрических барьеров между отдельными частицами (ансамблями частиц). Один из наиболее важных выводов данной работы состоит в том, что гранулированные структуры, полученные методом лазерной электродисперсии и состоящие из плотноупакованных аморфных частиц меди размером 5 nm, крайне медленно окисляются на воздухе. При достаточно длительном окислении (за время от нескольких до десяти дней) все частицы покрываются окисными оболочками Cu_2O толщиной около 1 nm, после чего дальнейший рост толщины окисла прекращается. Проводимость таких полностью окисленных структур при условии плотной упаковки частиц осуществляется за счет туннельных переходов электронов между отдельными частицами. В частично окисленных структурах протекание тока связано с туннельными прыжками электронов между проводящими ансамблями, которые могут состоять из нескольких гранул. Показано, что параметры гранулированных пленок, ответственные за проводимость, могут быть определены с помощью анализа температурных зависимостей проводимости и независимым образом из вида вольт-амперных характеристик.

Список литературы

- [1] R.H. Chen, K.K. Likharev. Appl. Phys. Lett. **72**, 61 (1998).
- [2] V.M. Kozhevin, D.A. Yavsin, M.A. Zabelin, S.A. Gurevich, I.N. Yassievich, T.N. Rostovshchikova, V.V. Smirnov. Proc. 10th Int. Symp. „Nanostructures: Physics and Technology“. St.-Petersburg, Russia (2002). P. 41.
- [3] А.Л. Бучаченко. Проблемы и достижения физико-химической и инженерной науки в области наноматериалов. М. (2002). Т. 1. С. 15.
- [4] K. Deppert, L. Samuelson. Appl. Phys. Lett. **68**, 10, 1409 (1996).
- [5] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. Электронные свойства легированных полупроводников. М. (1979).
- [6] B. Abeles, P. Sheng, M.D. Coutts, Y. Arie. Adv. Phys. **24**, 407 (1975).
- [7] E. Guevas, M. Ortuno, J. Ruiz. Phys. Rev. Lett. **71**, 1871 (1993).
- [8] V.M. Kozhevin, D.A. Yavsin, V.M. Kouznetsov, V.M. Busov, V.M. Mikushkin, S.Yu. Nikonov, S.A. Gurevich, A. Kolobov. JVST **B18**, 1402 (2000).
- [9] R. van Wijk, P.C. Gorts, A.J.M. Mens, O.L.J. Gijzeman, F.H.P.M. Habraken, J.W. Geus. Appl. Surf. Sci. **90**, 261 (1995).
- [10] V.M. Kozhevin, D.A. Yavsin, S.A. Gurevich, V.M. Kouznetsov, V.M. Mikushkin, S.Yu. Nikonov, A.N. Titkov, A.V. Ankudinov. Proc. 7th Int. Symp. „Nanostructures: Physics and Technology“. St.-Petersburg, Russia (1999). P. 205.
- [11] M.P. Seah, W.A. Dench. Surf. Inerf. Anal. **1**, 2 (1979).
- [12] Б.В. Некрасов. Основы общей химии. Т. 3. Химия, М. (1970).
- [13] A. Yanase, H. Matsue, K. Tanaka, H. Komiyama. Surf. Sci. **219**, L601 (1989).
- [14] M. Diociaiuti, A. Bascelli, L. Paoletti. Vacuum **43**, 575 (1992).
- [15] Glassy Metals / Ed. by H.S. Guntherodt, H. Beck. Springer Verlag, Berlin—Heidelberg—N. Y. (1981).
- [16] Е.З. Мехлихов. ЖЭТФ **120**, 712 (2001).
- [17] Д.А. Закгейм, И.В. Рожанский, И.П. Смирнова, С.А. Гуревич. ЖЭТФ **91**, 553 (2000).
- [18] Д.А. Закгейм, И.В. Рожанский, С.А. Гуревич. Письма в ЖЭТФ **70**, 100 (1999).