

Электрические свойства структуры металл—наночастицы диэлектрика—металл

© В.Ф. Харламов, Д.А. Коростелёв, И.Г. Богораз, О.А. Миловидова

Орловский государственный технический университет,
Орел, Россия

E-mail: kharl@ostu.ru

(Поступила в Редакцию 8 февраля 2011 г.)

Исследованы электрические свойства структуры металл—диэлектрик—металл (МДМ) с монослоем шарообразных наночастиц Al_2O_3 или ZrO_2 в качестве диэлектрика. Установлено, что в зависимости от величины приложенного электрического напряжения наблюдаются слабо проводящее и высоко проводящее состояния структуры МДМ. Обнаружено явление, заключающееся в том, что дифференциальное сопротивление структуры МДМ отрицательное и приближается к нулю (обратимо) при увеличении силы тока. После выдержки структуры МДМ в среде атомарного кислорода или атомарного водорода электропроводность структуры возрастает и зависит от полярности приложенного электрического напряжения. Установлено, что дифференциальное сопротивление структуры в виде монослоя шарообразных наночастиц никеля или меди, расположенных между плоскими металлическими электродами, положительное и уменьшается при увеличении приложенного электрического напряжения.

1. Введение

Закономерности прохождения электрического тока через тонкую диэлектрическую пленку определяются толщиной пленки, ее структурой, напряженностью внешнего электрического поля и т.д. Структура металл—диэлектрик—металл (МДМ), состоящая из металлической пластины, пленки диэлектрика из оксидов или нитридов металлов толщиной 30–100 нм на ее поверхности и металлической пленки, нанесенной на пленку диэлектрика, обладает высокой электрической прочностью до 10^9 В/м. В результате электрического пробоя диэлектрической пленки в ее объеме возникают необратимые изменения в виде проводящих электрический ток каналов диаметром 10 нм и плотностью $(10\text{--}1000)$ $1/\text{mm}^2$, а также каналов пробоя диаметром 1–20 μm , в которых вещество пленки диэлектрика разрушено [1,2].

Диэлектрики могут быть переведены из плохо проводящего электрический ток состояния в состояние стимулированной проводимости, которая превышает равновесную проводимость до 10^{10} раз и сохраняется практически неизменной в течение часов или даже дней. Стимулированную электропроводность можно создать предварительным действием света, сильного электрического поля или инъекцией носителей тока. Разрушается это стимулированное состояние нагреванием диэлектрика, действием света или импульсом приложенного напряжения. Стимулированная электропроводность обусловлена переносом зарядов в зоне примесей или наличием потенциальных барьеров в объеме диэлектрика на границах зерен, включений иной фазы и т.д. В условиях двойной инъекции электронов и дырок при наличии заполненных ловушек увеличение электропроводности диэлектрика может быть обусловлено резким ростом времени жизни неосновных носителей тока. В этом случае на вольтамперной характеристике (ВАХ) структуры

МДМ возникает участок отрицательного дифференциального сопротивления, который переходит в участок, соответствующий закону Мотта—Герни для идеального диэлектрика. При этом режим приближения к нулю отрицательного дифференциального сопротивления при увеличении силы тока не наблюдается [3].

Известны теоретические и экспериментальные работы, посвященные изучению механизмов электропроводности наногетерогенных структур (см., например, [4–8]). При этом не исследованы электрические свойства „точечных“ контактов (размером порядка 1 нм) шарообразных наночастиц и плоских металлических электродов. При наличии тонкой пленки полупроводника на поверхности наночастиц или электродов такие „точечные“ контакты, по-видимому, могут моделировать электрические свойства квантовых точек. Поэтому цель настоящей работы состояла в изучении механизма электропроводности структуры МДМ со слоем шарообразных наночастиц оксидов металлов в качестве диэлектрика.

2. Экспериментальные результаты

Использовали ультрадисперсные порошки Al_2O_3 , ZrO_2 , Ni или Cu. Частицы порошка имели форму шара со средним диаметром 0.1 μm и удельной поверхностью не менее 15 m^2/g . Массовая доля оксида металла в порошках диэлектриков находилась в пределах 0.85–0.94. Массовая доля примесей в Al_2O_3 (в процентах) не более: Fe — 0.05, Si — 0.04, Ni — 0.05, Ti — 0.01, Cr — 0.05; в ZrO_2 : Al — 0.01, Fe — 0.02, Si — 0.01, Ni — 0.005, Ti — 0.01, Cr — 0.005. Металлическими электродами структуры МДМ служили полированные пластинки титана или пленки алюминия и золота, напыленные в вакууме на поверхность полированных кристаллов кремния. Диаметр d наиболее крупных

частиц диэлектрика, наносимых на поверхность электрода, варьировали в пределах $d = 70 \div 270 \text{ nm}$. Для этого взвешенный в изопропиловом спирте порошок Al_2O_3 или ZrO_2 выдерживали (осаждали) от 1 до 24 суток, затем верхнюю часть взвеси наносили на поверхность электрода и высушивали на воздухе. После этого на слой частиц диэлектрика сверху помещали второй электрод структуры МДМ. Площадь электродов составляла $S_m = 1 \div 60 \text{ mm}^2$. Поверхность электродов исследована с помощью атомно-силового микроскопа СММ-2000 и оптического микроскопа Axioscop 2MAT. Размер зерен на поверхности титана и алюминия не превышал соответственно 20 и 80 nm. Нанесенные на поверхность алюминия частицы диэлектрика образовывали островки (двумерные кластеры), при этом степень θ покрытия поверхности частицами составляла от 0.3 до 0.97. Существенное уменьшение θ приводило к короткому замыканию между электродами из-за наличия микровыступов на их поверхности. В отдельных опытах алюминиевый электрод с нанесенным слоем частиц диэлектрика обрабатывали в вакуумной камере атомарным кислородом или атомарным водородом при температуре 295 К (установка описана в работе [9]). Длительность обработки составляла 2 min, концентрация атомов в газовой среде равнялась $n_a = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. В других опытах структуру МДМ выдерживали в вакуумной камере в среде атомарного кислорода или атомарного водорода при $n_a = 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ до 2 h. Затем измеряли ВАХ структуры МДМ. При этом структура находилась в атмосфере воздуха внутри термостата при температуре 295–380 К или в откачанной вакуумной камере с давлением 60–0.15 Па, температуру стенок которой можно было увеличивать до 400 К. В опытах визуально контролировали свечение области между электродами структуры МДМ. Для сравнения изучали также механизм электропроводности структуры в виде монослоя наночастиц меди или никеля, расположенных между плоскими алюминиевыми электродами.

Структуры МДМ, содержащие два и более слоев наночастиц диэлектрика ($\theta = 1$), не проводят электрический ток. Приведенные далее результаты относятся к структурам МДМ с однослойной пленкой наночастиц диэлектрика ($\theta < 1$).

Если $70 \leq d \leq 130 \text{ nm}$, $\theta = 0.3\text{--}0.97$, $T = 295\text{--}380 \text{ K}$, тогда в результате увеличения приложенного к структуре МДМ электрического напряжения U сила тока J через эту структуру монотонно возрастает, затем при пороговом напряжении $U = U^\times$, где $U^\times = 5 \div 40 \text{ V}$, сопротивление структуры $R = U/J$ скачком уменьшается. При дальнейшем увеличении силы тока J сопротивление R уменьшается более чем в 10^4 раз по отношению к его начальному значению в состоянии „слабой“ электропроводности, а напряжение U уменьшается, асимптотически приближаясь к значению U_∞ , где $U_\infty = (3\text{--}8) \text{ V}$; при этом дифференциальное сопротивление dU/dJ структуры МДМ — отрицательное. Напряжение U_∞ , соответствующее пределу $J \rightarrow \infty$, уменьшается

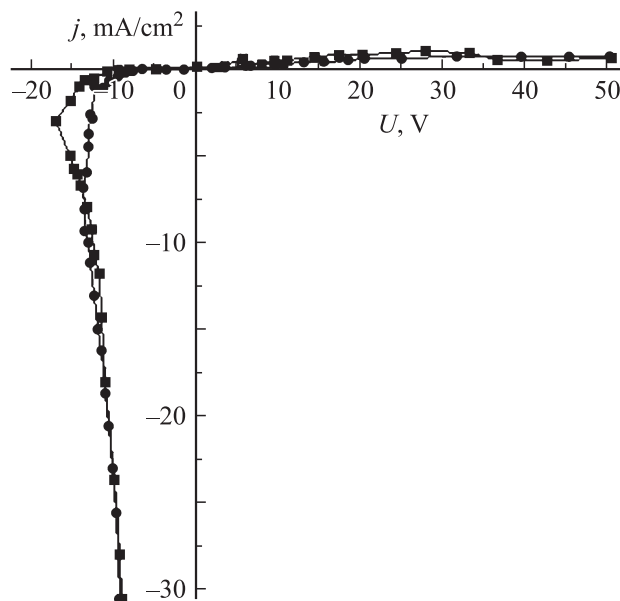


Рис. 1. Зависимость плотности электрического тока через структуру МДМ „алюминий–слой частиц Al_2O_3 –золото“ от величины и полярности электрического напряжения между электродами. Квадраты — увеличение электрического тока, кружки — его уменьшение. $d = 80 \text{ nm}$, $\theta = 0.8$, $T = 295 \text{ K}$. К верхнему золотому электроду присоединен плюс источника электрического тока ($U < 0$) или его минус ($U > 0$). После обработки атомарным водородом алюминиевого электрода с нанесенными частицами диэлектрика.

при уменьшении d . После уменьшения силы тока J ниже критического значения J^\times , где $J^\times = 1 \div 10 \text{ mA}$, „слабая“ электропроводность структуры восстанавливается. После выдержки структуры МДМ в среде атомарного кислорода или атомарного водорода электропроводность структуры сильно зависит от полярности приложенного электрического напряжения (рис. 1–3).

В состоянии высокой электропроводности выполняется условие

$$J/U \cong JU_\infty^{-1} - H, \tag{1}$$

где $H \approx J^\times(1/U_\infty - 1/U^\times)$ — постоянная величина; $J > HU_\infty$. При этом имеем: $R = U/J \cong (UU_\infty^{-1} - 1)/H$, где $U > U_\infty$. Форма ВАХ воспроизводится многократно и не зависит от давления газа ($P = 0.15\text{--}10^5 \text{ Pa}$), в среде которого находится структура МДМ. Величины U_∞ и H зависят от материалов диэлектрика и электродов, состояния их поверхности и от d . В состоянии высокой электропроводности ($J > J^\times$) сопротивление R не зависит от температуры ($T = 295\text{--}380 \text{ K}$). Величина порогового напряжения U^\times возрастает при увеличении θ , а также при увеличении d . Величина тока J не зависит от силы механического давления на верхний электрод (до 5 N/cm^2).

После обработки электрода с нанесенным слоем частиц диэлектрика атомарным кислородом или атомарным водородом или в процессе выдержки структуры МДМ в вакуумной камере в среде атомизированного

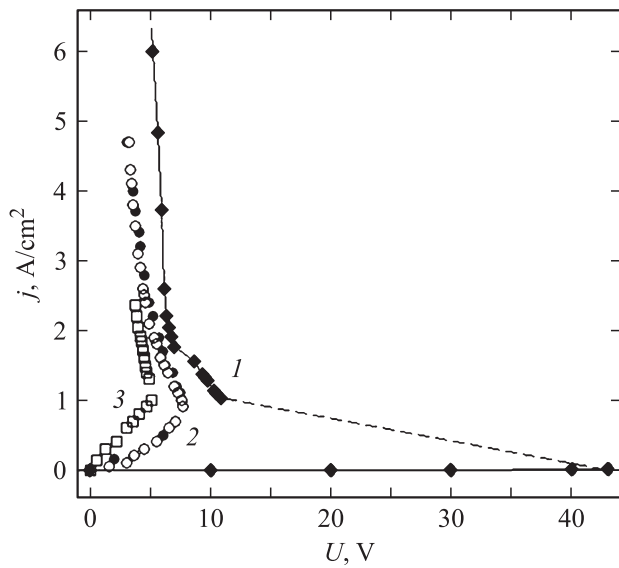


Рис. 2. Зависимость плотности электрического тока через структуру МДМ „алюминий–слой частиц ZrO_2 –алюминий“ от электрического напряжения между алюминиевыми электродами: 1 — до, 2, 3 — после обработки алюминиевого электрода с нанесенными частицами ZrO_2 атомарным кислородом. К необработанному атомами кислорода верхнему электроду присоединен плюс (2) или минус (3) источника электрического тока. 1 — $d = 130$ nm, $\theta = 0.8$; 2, 3 — $d = 70$ nm, $\theta = 0.7$. Светлые кружки — увеличение электрического тока, темные — его уменьшение. $T = 295$ К.

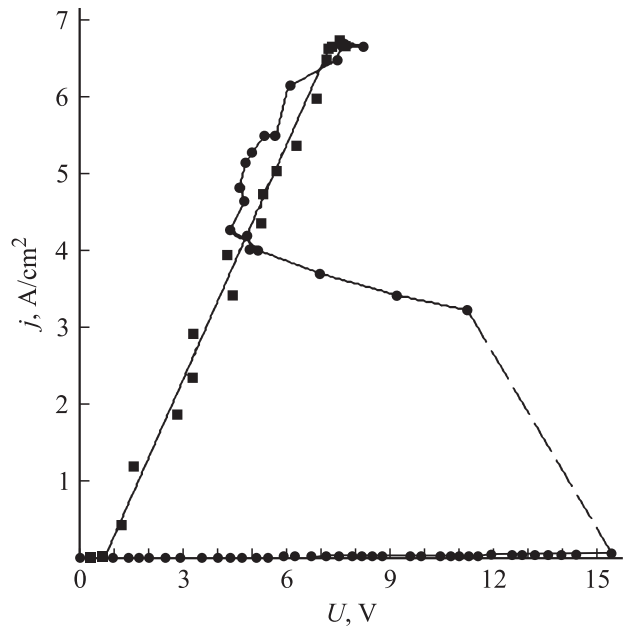


Рис. 4. Зависимость плотности электрического тока через структуру МДМ „алюминий–слой частиц Al_2O_3 –алюминий“ от величины электрического напряжения между алюминиевыми электродами. $d = 70$ nm; $\theta = 0.97$; $T = 295$ К. Кружки — увеличение электрического тока, квадратики — его уменьшение. После обработки атомарным кислородом алюминиевого электрода с нанесенными частицами диэлектрика.

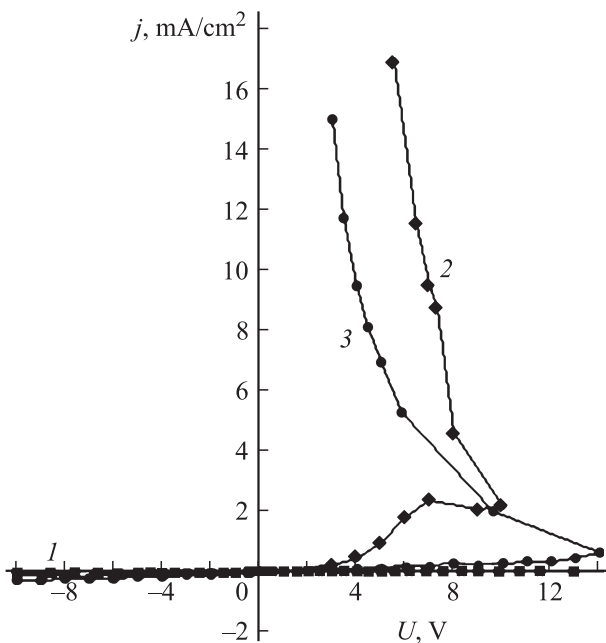


Рис. 3. Зависимость плотности электрического тока через структуру МДМ „алюминий–слой частиц Al_2O_3 –алюминий“ от величины и полярности электрического напряжения между алюминиевыми электродами: 1 — до, 2, 3 — после выдержки структуры МДМ в среде атомарного водорода в течение (min): 5 (2); 10 (3). $d = 130$ nm; $\theta = 0.5$; $T = 295$ К. К верхнему электроду присоединен плюс источника электрического тока ($U > 0$) или его минус ($U < 0$).

газа ее сопротивление R уменьшается до 10^7 раз (см., например, рис. 3). При этом поверхность электродов сохраняет металлическую проводимость. После обработки алюминиевого электрода с нанесенным слоем частиц диэлектрика атомарным кислородом или атомарным водородом пороговое напряжение U^* уменьшается в несколько раз, а сопротивление R структуры МДМ с двумя алюминиевыми электродами становится зависящим от полярности приложенного напряжения. При этом в случае обработки частиц диэлектрика атомами кислорода сопротивление R меньше, когда минус источника тока присоединен к необработанному атомами кислорода верхнему электроду, после смены полярности приложенного напряжения сопротивление R возрастает до 10^2 раз (см., например, рис. 2, кривые 2 и 3). Напротив, после обработки частиц атомами водорода сопротивление R меньше, когда плюс источника тока присоединен к необработанному атомами электрода. Аналогичное изменение электропроводности структуры МДМ происходит в процессе ее выдержки в среде атомарного кислорода или атомарного водорода (см., например, рис. 3).

ВАХ структуры МДМ необратимо изменяется, если плотность тока через структуру превышает некоторое значение, зависящее от d и θ . При этом происходит разрушение электродов. В этом состоянии сила тока зависит от приложенного к структуре электрического напряжения по линейному закону (рис. 4).

Если $150 < d \leq 270$ nm, $\theta \approx 0.5$, тогда при $U_1 < U < U_2$ вольтамперная характеристика структуры МДМ подчиняется уравнению Фаулера–Нордгейма, образуя при $U = U_1$ излом, положение которого зависит от d , от природы катода и от природы частиц диэлектрика, при этом $U_1 = 5 \div 100$ V, $U_2 = 15 \div 250$ V. При напряжении выше U_2 наблюдается электрический пробой, сопровождающийся резким необратимым увеличением электропроводности структуры МДМ.

При увеличении напряжения ($U = 0 \div 30$ V) электрический ток через структуру металл–наночастицы металла–металл (МНММ) вначале слабо возрастает, затем наблюдается его быстрое увеличение. При этом в отличие от структуры МДМ дифференциальное сопротивление структуры МНММ положительное, а форма ВАХ не зависит от полярности приложенного электрического напряжения. Кроме того, выдержка структуры МНММ в среде атомарного водорода (до 2 h) не влияет на ВАХ.

3. Обсуждение результатов

Переход структуры МДМ в хорошо проводящее электрический ток состояние при $U > U^{\times}$ не связан с электрическим пробоем воздуха. Если $U^{\times} < 12$ V, то возникновение самостоятельного газового разряда в воздухе невозможно, так как потенциал ионизации молекул воздуха превышает 12 V. Газовый разряд невозможен в пространстве между электродами, поскольку длина свободного пробега электронов в газовой среде по отношению к ионизации молекул воздуха существенно больше расстояния между электродами. Об отсутствии газового разряда в опытах свидетельствуют: отсутствие свечения газа и эрозии электродов, крайне низкая электропроводность структуры МДМ при $180 \leq d \leq 270$ nm, $0 < U \leq 100$ V, а также отсутствие влияния давления воздуха на форму ВАХ.

При одинаковой напряженности электрического поля переход структуры МДМ в высокопроводящее состояние наблюдается в случае частиц диэлектрика с относительно небольшим диаметром. Поэтому этот переход не связан с увеличением электропроводности пространства между электродами вследствие автоэлектронной эмиссии и обусловлен увеличением электропроводности частиц диэлектрика. Об этом свидетельствует также переход в высокопроводящее состояние структуры МДМ с пленкой наночастиц диэлектрика при $\theta = 0.97$ (см. рис. 4). Ток через частицы диэлектрика ограничен пространственным зарядом, если носителями тока являются только электроны или только дырки. Поэтому переход структуры МДМ в высокопроводящее состояние обусловлен возникновением в объеме частиц электронно-дырочной плазмы. При этом наблюдавшаяся в опытах зависимость (1) нельзя описать с помощью известной из литературы теории электропроводности наногетерогенных структур.

Обнаруженный эффект влияния диаметра частиц на стабильность структуры МДМ при протекании электрического тока объясним, используя условие теплового баланса. Будем приближенно считать, что теплопроводность „точечных“ контактов между сферической частицей и плоскими параллельными электродами пренебрежимо мала. Из равенства мощности электрического тока, протекающего через частицу, потерям энергии на тепловое излучение через ее поверхность находим:

$$\int_V \omega dV = \int_{S_1} \sigma_0 T^4 dS_1, \quad (2)$$

где ω — плотность джоулева тепла, выделяющегося в объеме V частицы, S_1 — ее поверхность, T — температура поверхности, σ_0 — постоянная Стефана–Больцмана. Используя теорему о среднем, получаем: $\bar{\omega} = 6\sigma_0 \bar{T}^4/d$, где $\bar{\omega}$ и \bar{T}^4 — средние по объему и соответственно поверхности частицы значения. Полагая, что необратимое увеличение электропроводности структуры МДМ обусловлено превышением температурой частицы некоторого критического значения, находим: пороговая плотность джоулева тепла, выделяющегося в объеме частицы, обратно пропорциональна диаметру частицы. По сравнению с такой же пороговой плотностью в случае сплошных диэлектрических пленок эта пороговая плотность джоулева тепла для наночастиц существенно выше в связи с большими потерями энергии на тепловое излучение через их поверхность. При этом, судя по отсутствию свечения частиц диэлектрика, их температура не превышает 900 K. В случае, когда степень покрытия поверхности электрода частицами диэлектрика близка к 1, потери энергии частицами на тепловое излучение уменьшаются, что, вероятно, способствует переходу структуры МДМ в необратимое состояние высокой проводимости (сравни рис. 1–3 и рис. 4).

Используя условие (2), оценим число частиц в высокопроводящем состоянии: $N \approx S/S_1 \approx JU/(\pi d^2 \sigma_0 T^4) \geq 10^9$, где S — суммарная площадь поверхности всех частиц, $T \leq 900$ K. При этом на площади 1 cm² находится $\sim 1/(\pi d^2) \approx 10^9$ частиц. Эти оценки показывают, что в высокопроводящее состояние переходит значительная часть частиц структуры МДМ.

После достижения критического напряжения U^{\times} из-за случайного характера электрического пробоя в высокопроводящее состояние вначале переходит относительно небольшое число частиц структуры МДМ. Затем в это состояние переходят остальные частицы структуры. Этому препятствует падение напряжения на структуре после начального электрического пробоя. Поэтому процесс увеличения числа частиц в высокопроводящем состоянии, по-видимому, включает перенос энергии инфракрасного излучения между частицами. Его поглощение, например, влияет на заполнение электронами ловушек и, следовательно, на концентрацию центров рекомбинации электронов и дырок. Вероятно, благода-

ря обмену энергией между частицами не реализуется режим локализации тока, который в случае сплошных диэлектрических пленок вызывает необратимые структурные изменения в виде проводящих электрический ток каналов [1–3].

Слабая электропроводность структуры МНММ при небольших напряжениях соответствует тому, что сопротивление „точечных“ контактов шарообразных частиц меди или никеля с электродами относительно велико. Результаты, полученные при изучении электропроводности структуры МНММ, а также зависимость величины U_∞ от длительности выдержки структуры МДМ в среде атомизированного газа (см., например, рис. 3), свидетельствуют о падении напряжения на „точечных“ контактах частиц металлов и диэлектриков с электродами. Появления излома на ВАХ структур МДМ и МНММ при увеличении приложенного электрического напряжения, по-видимому, означает, что происходит перенос электронов через пространство (зазор) между шарообразными частицами и плоскими электродами в связи с падением напряжения на контактах частиц с электродами. Причиной электропроводности зазора между частицей и электродами структур МДМ и МНММ может быть автоэлектронная эмиссия и туннелирование электронов (далее для краткости — „туннелирование электронов“), стимулированное снижением потенциального барьера для электронов благодаря действию электрического поля в зазоре. В случае относительно крупных частиц ($d \approx 200$ nm) основной вклад в электропроводность зазора, по-видимому, дает автоэлектронная эмиссия. В случае мелких частиц ($d \approx 70$ nm) происходит туннелирование электронов через зазор, что обеспечивает высокую электропроводность структуры МДМ (см. рис. 4). При этом изменение потенциального барьера для электронов существенно влияет на туннельный ток через зазор.

Будем считать, что при протекании тока через частицу диэлектрика происходит инжекция в ее объем электронов из катода и дырок из анода. Используем уравнение электропроводности и уравнение Пуассона

$$j = j_E + j_d; \quad j_E = \sigma E; \quad j_d = kT(\mu_n \nabla n - \mu_p \nabla p);$$

$$\operatorname{div} E = 4\pi e(n - p)/\varepsilon, \quad (3)$$

где j — плотность тока; $\sigma = e(\mu_n n + \mu_p p)$ — удельная электропроводность диэлектрика, e — заряд электрона, E — напряженность электрического поля в объеме диэлектрика, μ_n и μ_p — подвижности электронов и дырок, n и p — их концентрации в зоне проводимости и в валентной зоне соответственно, k — постоянная Больцмана, T — температура, ε — диэлектрическая проницаемость. Уравнениям (3) не противоречит выполнение условий

$$E \neq 0, \quad j \approx j_E, \quad \delta_1 < x < d - \delta_2 \quad (4)$$

или равенств

$$n \approx p, \quad U_V = \int_{\delta_1}^{d-\delta_2} E dx = 0; \quad j \approx j_d, \quad \delta_1 < x < d - \delta_2, \quad (5)$$

где U_V — падение потенциала в объеме частицы, δ_1 и δ_2 — толщины потенциальных барьеров на контактах частицы с электродами, d — наименьшее расстояние между электродами (вдоль оси x). Условия (4) соответствуют электропроводности, обусловленной дрейфом носителей тока в электрическом поле. В случае выполнения равенств (5) электропроводность объема диэлектрика обусловлена диффузией носителей тока. Условие $n \approx p$ в (5) — это следствие квазинейтральности электронно-дырочной плазмы, обусловленной выполнением неравенств $n \gg N_{in}$, $p \gg N_{ip}$, $d \gg D$, где N_{in} и N_{ip} — концентрации ловушек для электронов и дырок, $D = (\varepsilon kT)^{1/2} [4\pi e^2(n + p)]^{-1/2}$ — дебаевский радиус экранирования.

Пусть выполняется условие $t \leq \tau$, где $t = d^2/(2\mu_p U^\times)$ — время дрейфа неосновных носителей тока (дырок) через частицу диэлектрика под действием электрического поля, τ — время их жизни. Тогда концентрации электронов и дырок в объеме частицы становятся настолько большими, что толщина потенциального барьера на межфазной границе $\delta \approx \delta_1 \approx \delta_2 \approx D$ оказывается сравнимой с длиной волны де Бройля для электронов λ (аналогично случаю контакта металла и вырожденного полупроводника). При этом электроны проходят через пространство (зазор) между шарообразной частицей и плоским электродом в результате туннельного эффекта. От природы частицы и электрода и состояния их поверхности зависит высота потенциального барьера на межфазной границе и, соответственно, туннельный ток. Увеличение тока через частицу приводит к увеличению концентраций электронов n и дырок p в ее объеме и уменьшению напряжения на частице в связи с ростом ее электропроводности σ . Благодаря этому уменьшается толщина барьера δ , что увеличивает туннельный ток. Из-за положительной обратной связи процесс развивается лавинообразно. При выполнении условий $d \leq (2\tau\mu_p U^\times)^{1/2}$, $\lambda \approx \delta$ происходит скачкообразный переход частиц диэлектрика в высокопроводящее состояние, в котором электронно-дырочная плазма в объеме частиц квазинейтральна. При этом ток через объем частицы в значительной степени обусловлен диффузией электронов от катода к аноду и дырок в противоположном направлении (условие $j \approx j_E$ нарушается), а сила тока через частицу J_g равна туннельному току. Положительная обратная связь обеспечивает приближение к нулю отрицательного дифференциального сопротивления dU/dJ структуры МДМ при увеличении силы тока J .

Используя значения $d = 100$ nm, $U^\times = 10$ V, $\mu_p = 10$ cm²(Vs)⁻¹, получаем оценку: $\tau \approx 10^{-12}$ s. Для электронов с тепловыми скоростями в диэлектрике при $T = 295$ K длина волны $\lambda \approx 10^{-8}$ m. При этом

условие $\lambda \approx \delta$, где $\delta \approx D$, по оценке, выполняется при $n + p \geq 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Следовательно, уровень инжекции должен быть высоким. Поэтому критическим параметром, определяющим переход частицы из слабопроводящего состояния в высокопроводящее состояние, служит уровень инжекции, зависящий от силы тока J_g через частицу.

Падение напряжения на частице представим в виде $U = U_1 + U_V + U_2$, где U_1 и U_2 — падение напряжения на контактах частицы с электродами, U_V — падение напряжения в остальной части объема частицы. После появления электронно-дырочной плазмы в объеме частицы диэлектрика величина U_V резко уменьшается. При этом на поверхности частицы появляются электрические заряды, обусловленные поляризацией плазмы во внешнем электрическом поле. Поэтому напряжение на частице, соответствующее пределу $J_g \rightarrow \infty$, по-видимому, равно $U_\infty \approx (U_1 + U_2) \approx (Q_1 b_1 + Q_2 b_2 / \epsilon_0)$, где ϵ_0 — электрическая постоянная, Q_1 и Q_2 — поверхностные плотности зарядов на поверхности частицы у катода и анода, b_1 и b_2 — средние расстояния от поверхности частицы до катода и анода. Полагая, например, $Q_1 = Q_2 = Q$; $b_1 = b_2 = 2 \times 10^{-9} \text{ м}$, $U_\infty = 4 \text{ В}$, находим $Q = \epsilon_0 U_\infty / (2b) = 10^{-6} \text{ С/см}^2$.

Плотность тока в объеме шарообразной частицы не постоянна и максимальна возле „точечных“ контактов с плоскими электродами: $j \approx 4J_g \pi^{-1} [d^2 - (d - 2x)^2]^{-1}$, где x — расстояние от электрода вдоль линии, соединяющей точечные контакты. Вследствие этого концентрации носителей тока возле „точечных“ контактов могут быть существенно больше, чем в остальной части объема частицы. Этот геометрический фактор способствует увеличению положительного электрического заряда у катода и отрицательного заряда у анода. Электрическое поле этих зарядов стимулирует инжекцию электронов из катода и дырок из анода. Кроме того, в соответствии с принципом суперпозиции оно уменьшает напряженность поля в объеме частицы, поскольку направлено против внешнего поля. Когда плотность тока инжекции превышает критическое значение j^* , тогда заряды электронов возле анода и дырок возле катода становятся настолько большими, что межфазные границы преодолеваются электронами благодаря туннельному эффекту. Это способствует двойной инжекции носителей тока и переходу частицы в высокопроводящее состояние.

Воздействие активного газа приводит к изменению состояния поверхности оксидов металлов, появлению локализованных на глубоких ловушках зарядов и изгибу зон на поверхности частиц. При этом атомы кислорода, захватываясь поверхностью твердых тел из газовой среды, подавляют эмиссию электронов при различных способах ее возбуждения: происходит существенное уменьшение концентрации эмиссионных центров в связи с уменьшением плотности донорных поверхностных электронных состояний с небольшой энергией ионизации. Атомы водорода, взаимодействуя с поверхностью твердых тел, производят противоположный эффект увеличе-

ния их эмиссионной способности [9,10]. Электропроводность структуры МДМ возрастает после ее выдержки в среде активного газа, вероятно, в связи с химическим взаимодействием газа с поверхностью частиц диэлектрика, вызывающим снижение потенциального барьера для электронов на одной из межфазных границ. При этом влияние полярности приложенного к структуре МДМ напряжения на ее электропроводность (рис. 1–3) может быть обусловлено действием потенциальных барьеров в контактах частиц диэлектрика и электродов. В этом случае при протекании электрического тока через частицы электрическое поле заряженной поверхности разделяет электроны и дырки. Пусть, например, после воздействия атомарным водородом на поверхности частиц зоны изогнуты вниз. В этом случае при протекании тока в результате инжекции электронов из катода происходит образование ими отрицательного заряда возле контакта частицы с анодом. Электрическое поле этого заряда стимулирует эмиссию дырок из анода. В результате этого в объеме частиц возникает электронно-дырочная плазма. Если после воздействия на частицы атомарным кислородом на их поверхности зоны загнуты вверх, то в результате инжекции дырок из анода происходит образование ими возле контакта частицы с катодом положительного заряда, стимулирующего эмиссию электронов из катода и возникновение электронно-дырочной плазмы.

Описанные процессы должны происходить независимо от полярности приложенного напряжения. Нарушение этого условия (см. рис. 1–3) обусловлено различием свойств контактов частиц с электродами, на один из которых частицы нанесены и удерживаются силами Ван-дер-Ваальса, причем среднее расстояние между вторым (верхним) электродом и частицами не равно нулю из-за поверхностных микронеровностей и различий диаметров частиц. При этом инжекция электронов (зоны загнуты вниз) или дырок (зоны загнуты вверх) из электрода, на который нанесены частицы диэлектрика, определяет высокую электропроводность структуры МДМ. Смена полярности напряжения приводит к тому, что структура оказывается в непроводящем или в менее проводящем состоянии.

Допустим, что вследствие флуктуационной неустойчивости в объеме частиц диэлектрика возникают шнуры тока — области существенно более высокой плотности тока, чем в остальной части частицы [11]. При этом сопротивление контактов частиц с электродами относительно мало. При увеличении силы тока через структуру МДМ диаметр каждого шнура тока увеличивается, вследствие этого электрическое сопротивление каждой частицы уменьшается. Благодаря этому в высокопроводящем состоянии дифференциальное сопротивление структуры МДМ отрицательное. Однако диаметр шнура тока не может быть меньше $\lambda \sim 10 \text{ нм}$. Поэтому существенному увеличению диаметра шнура тока препятствует увеличение ширины зазора между шарообразной частицей и электродом, через который туннелируют

электроны. Кроме того, в этом случае сложно объяснить зависимость величины U_∞ от длительности выдержки структуры МДМ в среде атомизированного газа (см., например, рис. 3). Поэтому вопрос о возможности выполнения условия (1) и существенного роста силы тока через структуру МДМ вследствие возникновения шнуров тока остается открытым.

4. Заключение

Структура МДМ с монослоем шарообразных наночастиц оксидов металлов в качестве диэлектрика обладает уникальным электрическим свойством. Оно обусловлено шарообразной формой частиц и прохождением электронов через пространство (зазоры) между частицами и плоскими электродами вследствие туннельного эффекта или автоэлектронной эмиссии. Воздействие атомарным кислородом или атомарным водородом на частицы диэлектрика структуры МДМ приводит к тому, что контакты частиц с одним из электродов становятся омическими. Увеличение уровня инжекции электронов или дырок (тока через частицы) сопровождается увеличением прозрачности потенциальных барьеров на межфазных границах, сквозь которые проходят электроны и дырки. Вследствие двойной инжекции возникает электронно-дырочная плазма в объеме частиц диэлектрика. При этом уменьшается сопротивление структуры МДМ. Вследствие этого при увеличении силы тока J дифференциальное сопротивление dU/dJ структуры МДМ отрицательное и приближается к нулю, а падение напряжения на электродах приближается к асимптотическому значению U_∞ , приблизительно равному сумме падений напряжений на контактах частицы с электродами.

Авторы благодарны А.П. Кузьменко, О.И. Маркову и Ю.В. Хрипунову за помощь в работе.

Список литературы

- [1] Y.V. Sakharov, P.E. Troyan, A.A. Zhigalsky. *J. Le Vide: Sci. Techn. et Appl. Special issue.* 313 (2001).
- [2] П.Е. Троян. Электрическая формовка тонкопленочных структур металл–диэлектрик–металл в сильных электрических полях. Изд-во ТГУ, Томск (2003). 178 с.
- [3] А.Г. Гольдман, Г.А. Жолкевич. Стимулированные токи и электролюминесценция. Наук. думка, Киев (1972). 197 с.
- [4] A.S. Ioselevich, D.S. Lyubshin. Письма в ЖЭТФ **90**, 746 (2009).
- [5] С.А. Гриднев, А.Г. Горшков, А.В. Ситников, Ю.Е. Калинин. ФТТ **48**, 1115 (2006).
- [6] И.В. Рожанский, Д.А. Закгейм. ФТП **39**, 608 (2005).
- [7] I. Balberg. *Carbon* **40**, 139 (2002).
- [8] Л.В. Луцев, Т.К. Звонарева, В.М. Лебедев. Письма в ЖТФ **27**, 84 (2001).
- [9] В.Ф. Харламов, А.В. Седов, С.Н. Ромашин. Письма в ЖТФ **30**, 1 (2004).
- [10] В.Ф. Харламов. *Поверхность* **11**, 151 (1990).
- [11] В.Л. Бонч-Бруевич, С.Г. Калашников. *Физика полупроводников.* Наука, М. (1990). 685 с.