

ТЕРМОАКТИВИРОВАННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ И ВОЛЬТ-АМПЕРНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ФАЗЫ ГРАНУЛИРОВАННЫХ МЕТАЛЛОВ

Е. З. Мейлихов*

*Институт молекулярной физики Российского научного центра «Курчатовский институт»
123182, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 11 ноября 1998 г.

Предложены модели термоактивированной линейной и сильнополевой нелинейной проводимостей диэлектрической фазы гранулированных металлов (нанокомпозитов) — совокупности малых металлических гранул в диэлектрической матрице. Показано, что при достаточно сильном разбросе размеров гранул температурная зависимость проводимости нанокомпозитов должна описываться универсальным «законом 1/2»: $G \propto \exp[-(T_0/T)^{1/2}]$; получено аналитическое выражение для параметра T_0 . Обнаружено, что существуют два режима нелинейной проводимости в сильном электрическом поле: слабополевой режим, когда с полем меняется и число, и подвижность носителей, и сильнополевой режим, при котором меняется лишь подвижность носителей. Найдены аналитические выражения для нелинейного контактанса в обоих режимах.

1. ВВЕДЕНИЕ

Гранулированные металлы (металлодиэлектрические нанокомпозиты) — совокупность малых (размером $a = 1-100$ нм) металлических включений в диэлектрической матрице — обладают рядом уникальных свойств, зависящих от объемного содержания x проводящей фазы [1–3]. Существует некоторое критическое значение x_c такое, что при $x > x_c$ материал имеет металлические свойства, а при $x < x_c$ представляет собой диэлектрик, т. е. характеризуется термически активируемой проводимостью. С физической и практической точек зрения наиболее интересны особенности происходящего при $x = x_c$ перехода металл–диэлектрик и разнообразные явления в нанокомпозитах, относящиеся к диэлектрической фазе ($x < x_c$).

В настоящей работе обсуждаются особенности двух таких (наиболее интенсивно изучаемых) явлений, а именно — термоактивируемой прыжковой проводимости и сильнонелинейной вольт-амперной характеристики (ВАХ) диэлектрических нанокомпозитов. Хотя характер и параметры обоих этих явлений в существенной степени определяются структурными особенностями материала, сами они присущи практически всем нанокомпозитам.

Можно считать установленным, что механизм проводимости таких систем связан с туннельными переходами носителей заряда между гранулами и в этом отношении близок к известному механизму прыжковой проводимости по примесям в легированных полупроводниках [4]. Более того, в связи с тем, что расстояния между гранулами нанокомпозита варьируются в широких пределах, можно было бы ожидать, что температур-

*E-mail: meilikhov@imp.kiae.ru

ная зависимость его проводимости будет описываться известной формулой Мотта для прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка: $G(T) \propto \exp[-(T_0/T)^{1/4}]$ [4]. Однако многочисленные эксперименты, выполненные с нанокompозитами различного состава, показывают, что проводимость $G(T)$ таких систем описывается универсальным «законом 1/2»: $G(T) \propto \exp[-(T_0/T)^{1/2}]$, где T_0 — температурный параметр, величина которого сильно зависит от x и стремится к нулю при $x \rightarrow x_c$. Поэтому предпринимались попытки модифицировать модель Мотта путем постулирования некоторых «правил отбора» для допустимых прыжков (например, связи между длиной прыжка и размером актуальных гранул [5] в нанокompозитах с гранулами различных размеров), чтобы в ее рамках получить закон 1/2. Однако все эти «правила» выглядят достаточно искусственными и неоднократно подвергались сомнению [2].

Закон 1/2 давно известен и в теории прыжковой проводимости в полупроводниках. Обычно он трактуется как проявление кулоновской щели в плотности $g(E)$ состояний электронов на примесях, когда вблизи энергии Ферми E_F плотность состояний превращается в нуль по закону $g(E) \propto (E - E_F)^2$. В связи с этим существуют многочисленные работы, в которых, с одной стороны, исследуется вопрос о природе кулоновской щели в плотности состояний электронов на гранулах нанокompозита [6] и, с другой стороны, изучается влияние такой щели на температурную зависимость его проводимости [2, 3]. Ясно, что если «щелевой» сценарий и реализуется, то область его применимости — низкие температуры, при которых кулоновская щель не замывается тепловыми возбуждениями (реально при $T < (1-10)$ К). При более высоких температурах кулоновская щель не играет никакой роли и проблема термоактивированной проводимости гранулированных металлов остается, на наш взгляд, открытой. Именно этому вопросу посвящена настоящая работа, в которой показано, что закон 1/2 не связан с какими-либо искусственными правилами отбора для туннельных межгранульных переходов, а является простым следствием широкого разброса размера гранул, присущего реальным нанокompозитам. Кроме того, предлагаемая простая модель позволяет описать и нелинейную проводимость таких материалов в сильном электрическом поле.

2. ТЕРМОАКТИВИРОВАННАЯ ПРЫЖКОВАЯ ПРОВОДИМОСТЬ — ЗАКОН 1/2

При нулевой температуре ($T = 0$) и в отсутствие внешнего электрического поля ($E = 0$) все металлические гранулы в диэлектрической фазе нанокompозита нейтральны, поскольку электростатическая энергия любой конфигурации заряженных гранул $W > 0$ ¹⁾. Однако при температуре, отличной от нуля, за счет туннельных переходов электронов между гранулами устанавливается новое термодинамическое равновесие, в котором часть гранул приобретает положительный (и такая же часть — отрицательный) заряд. В результате возникают условия для появления проводимости за счет туннельных переходов (прыжков) зарядов (электронов или «дырок») с заряженных металлических гранул на нейтральные гранулы. Поскольку число таких зарядов увеличивается с ростом температуры, следует ожидать и роста проводимости. Таким образом, проводимость диэлектрических нанокompозитов связана с термической активацией носителей

¹⁾ Мы пренебрегаем тем обстоятельством, что при наличии кулоновской щели часть гранул в основном состоянии ($T = 0$) ионизована [6].

тока, и задача состоит в определении вида температурной зависимости такой проводимости.

Если доля заряженных гранул невелика, то изменение w_{ab} энергии системы при переходе электрона между двумя первоначально нейтральными гранулами зависит только от размеров этих гранул a, b и расстояния ℓ_{ab} между ними:

$$w_{ab} = e^2/2C(a, b, \ell_{ab}),$$

где

$$\frac{1}{C} = \frac{C_a + 2C_{ab} + C_b}{C_a C_b - C_{ab}^2},$$

$C_a > 0, C_b > 0$ — коэффициенты емкости гранул a, b , $C_{ab} < 0$ — коэффициент электростатической индукции [7]. Если $\ell_{ab} \gg a, b$, то

$$C_a \approx \epsilon \frac{a}{2} \left(1 + \frac{ab}{\ell_{ab}^2}\right) \approx \epsilon a/2, \quad C_b \approx \epsilon \frac{b}{2} \left(1 + \frac{ab}{\ell_{ab}^2}\right) \approx \epsilon b/2, \quad -C_{ab} \approx \epsilon \frac{ab}{\ell_{ab}} \ll C_a, C_b,$$

где ϵ — диэлектрическая проницаемость среды. Таким образом, зарядовая энергия

$$w_{ab} \approx \frac{e^2}{2\epsilon} \left(\frac{1}{a} + \frac{1}{b}\right)$$

и при $a \ll b$ описывается простым соотношением

$$w_{ab} \approx (e^2/\epsilon a).$$

Однако последнее выражение справедливо лишь в предположении, что среда, в которую погружены заряженные гранулы, не является проводящей и не экранирует их кулоновского поля. Фактически же рассматриваемая система является проводящей за счет туннельных переходов электронов или дырок с заряженных гранул на нейтральные гранулы и характеризуется некоторой конечной длиной экранирования L . Поэтому

$$w_{ab} \approx \frac{e^2}{\epsilon} \left(\frac{1}{a} - \frac{1}{L}\right).$$

Средняя ширина туннельного барьера для таких переходов зависит от среднего размера гранул и обращается в нуль, когда последний достигает так называемого перколяционного радиуса L_c , при котором гранулы образовали бы бесконечный кластер [4] и который связан с объемной долей x металлических гранул простым соотношением $(L_c/a)^3 = x_c/x$. Если перколяционный кластер включает в основном гранулы одинакового размера a (см. ниже), то естественно принять $L = L_c$ [8], после чего зарядовую энергию можно записать в виде

$$w_a \approx \frac{e^2}{\epsilon a} \left[1 - \left(\frac{x}{x_c}\right)^{1/3}\right]. \quad (1)$$

Если бы все гранулы были одинакового размера a , то концентрация заряженных гранул каждого знака (при их заряде равном $\pm e$) составляла бы $N_{\pm} = N \exp(-w_a/kT)$, где $N = x/(4\pi a^3/3)$ — количество гранул в единице объема. (При $N_{\pm} \ll N$ такая система аналогична слабокомпенсированной системе доноров и акцепторов полупроводника

при нулевой температуре [4]. Роль заряженных доноров и акцепторов в рассматриваемой системе играют положительно и отрицательно заряженные гранулы.) В этом случае сопротивление системы

$$R \propto \frac{1}{N_{\pm}} \exp\left(\frac{2\langle \ell \rangle}{\lambda}\right) \propto \exp\left(\frac{w_a}{kT} + \frac{2\langle \ell \rangle}{\lambda}\right) \propto \exp\left(\frac{w_a}{kT}\right). \quad (2)$$

Здесь $\langle \ell \rangle$ — среднее расстояние между гранулами, $\lambda \sim \hbar/(mW)^{1/2}$ — электронная длина волны в диэлектрике, W — высота туннельного барьера (практически совпадающая с полушириной запрещенной зоны диэлектрика).

Полученная температурная зависимость $\rho(T)$ существенно отличается от закона $1/2$. Это связано с тем, что принятое выше допущение об одинаковом размере всех гранул нанокompозита не соответствует реальной ситуации. Действительно, при обычно используемых технологиях получения нанокompозитов размеры металлических гранул изменяются в довольно широких пределах. Перенос заряда между гранулами разного размера (с заряженной гранулы размером a на нейтральную гранулу размером b) сопровождается затратой энергии

$$w_{ab} \approx \frac{e^2}{\epsilon} \left(\frac{1}{b} - \frac{1}{a}\right) \left[1 - \left(\frac{x}{x_c}\right)^{1/3}\right],$$

которая может быть восполнена поглощением фонона (переход заряда с меньшей гранулы на большую сопровождается, наоборот, испусканием фонона). При сильном разбросе размеров гранул следует ожидать и сильного разброса энергий активации w_{ab} отдельных прыжков.

Такая модель близка к хорошо разработанной в теории полупроводников перколяционной модели прыжковой примесной проводимости с переменной длиной прыжка, в которой одним из основных элементов как раз и является сильный разброс энергий тех состояний, между которыми происходят электронные переходы [4]. Согласно этой модели существует «оптимальная» (зависящая от температуры) длина прыжка ℓ_{ab} между гранулами a и b , которая определяется «игрой» между вероятностью туннелирования, пропорциональной $\exp(-2\ell_{ab}/\lambda)$, и вероятностью преодоления активационного барьера w_{ab} , пропорциональной $\exp(-w_{ab}/kT)$.

Если известна функция $f(a)$ распределения гранул по размерам (часто, например, встречается экспоненциальная функция распределения $f(a) = (1/a_0) \exp(-a/a_0)$ [9]), то концентрация заряженных гранул с размерами, близкими к a , есть

$$N_a \propto f(a) \exp\left[-\frac{w(a)}{kT}\right]. \quad (3)$$

Тогда та часть сопротивления системы, которая связана с участием заряженных гранул размером a , есть²⁾ $R_{ab} \propto (1/N_a)\rho_{ab}$, где $\rho_{ab} \propto \exp[2\ell_{ab}/\lambda + w_{ab}/kT]$. Таким образом,

²⁾ Здесь и ниже полагается, что существенны лишь прыжки между ближайшими гранулами. Хотя длина таких прыжков и меняется с температурой (в соответствии с изменением оптимального размера гранул), они всегда остаются прыжками между ближайшими соседями. Это — принципиальное отличие от моттовской схемы прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка. Оно связано с чисто геометрическим ограничением, состоящим в том, что при $x > x_c/10$ гранулы оптимального размера «заслоняются» своими ближайшими (или следующими за ними) соседями от более удаленных гранул. Это делает невозможными туннельные переходы между удаленными гранулами, которые иначе могли бы быть энергетически более выгодными.

$$R_{ab} \propto \exp \left[\frac{2\ell_{ab}}{\lambda} - \ln f(a) + \frac{w_a + w_{ab}}{kT} \right] \propto \exp \left[\frac{2\ell_{ab}}{\lambda} - \ln f(a) + \frac{w_b}{kT} \right]. \quad (4)$$

Длина прыжка ℓ_{ab} равна расстоянию между гранулами a и b . При $f'(a) < 0$ оптимальными являются прыжки между гранулами близкого размера (в рассматриваемом случае — a). Действительно, прыжки на более распространенные гранулы меньшего размера ($b < a$) требуют большей энергии активации $w(b) > w(a)$, а прыжки на менее распространенные гранулы большего размера $b > a$ — большей длины прыжка. И то, и другое привело бы к увеличению сопротивления. Поэтому положим в (4) $b = a$. Тогда $\ell_{ab} = \alpha(T)[f(a)]^{-1/3}$, где параметр α не зависит от a . Таким образом,

$$R_{ab} \propto \exp \left[\alpha(T)[f(a)]^{-1/3} - \ln f(a) + \frac{\beta}{aT} \right], \quad (5)$$

где $\beta = (e^2/\epsilon k)[1 - (x/x_c)^{1/3}]$.

Сопротивление отдельного токового пути, соединяющего противоположные грани образца, определяется произведением сопротивления ρ_{ab} , соответствующего одному прыжку, на число таких прыжков вдоль этого пути, которое обратно пропорционально длине прыжка ℓ_{ab} . Полное же сопротивление R образца обратно пропорционально количеству возможных токовых путей, которое, в свою очередь, обратно пропорционально ℓ_{ab} . Таким образом, полное сопротивление $R \propto R_{ab}$ и определяется прыжками между «оптимальными» гранулами, размер которых находится минимизацией аргумента экспоненты (5) по a . Если разброс размеров актуальных гранул мал, то вблизи оптимального размера $a = a_{opt}$ функции $[f(a)]^{-1/3}$ и $\ln f(a)$ можно (при условии, что функция распределения $f(a)$ не принадлежит к некоторому специальному виду) считать линейными:

$$[f(a)]^{-1/3} \approx \text{const} + \gamma a, \quad \ln f(a) \approx \text{const} - \gamma' a,$$

где

$$\gamma = -\frac{1}{3}[f(a_{opt})]^{-4/3} f'(a_{opt}), \quad \gamma' = -\frac{f'(a_{opt})}{f(a_{opt})}.$$

Тогда

$$R(a) \propto \exp \left(\tilde{\alpha} a + \frac{\beta}{aT} \right), \quad (6)$$

где $\tilde{\alpha} = \gamma\alpha + \gamma'$.

Пусть $f'(a_{opt}) < 0$, а зависимость параметра $\tilde{\alpha}$ от температуры настолько слаба, что ею можно пренебречь (ниже это утверждение будет доказано). Тогда $\tilde{\alpha} > 0$ и минимизация аргумента экспоненты по a дает для размера оптимальных гранул $a_{opt} \propto T^{-1/2}$, т. е.

$$R \propto \exp \left[\left(\frac{T_0}{T} \right)^{1/2} \right], \quad (7)$$

где T_0 — параметр, определяющий температурную зависимость сопротивления системы. Это и есть закон 1/2, который часто упоминается в работах, посвященных свойствам нанокмозитов.

Заметим, что (7) является следствием проведенной выше линеаризации функций $[f(a)]^{-1/3}$ и $\ln f(a)$. В тех случаях, когда это невозможно, температурная зависимость сопротивления должна быть иной. Так, для системы с равномерным распределением размеров гранул ($f(a) = \text{const}$ при $a_{\min} < a < a_{\max}$) $f'(a) = 0$ и оптимальными при любой температуре являются прыжки между гранулами наибольшего размера. В этом случае $\rho \propto \exp(w/kT)$, где $w = e^2/\varepsilon a_{\max}[1 - (x/x_c)^{1/3}]$.

Итак, мы показали, что закон $1/2$ для термоактивируемой проводимости наноконпозитов может выполняться при следующих условиях:

- 1) функция $\tilde{\alpha}(T)$ слабо зависит от температуры;
- 2) относительный разброс размеров актуальных гранул невелик;
- 3) функция распределения гранул по размерам такова, что $f'(a_{\text{opt}}) < 0$, т.е. концентрация гранул растет с уменьшением их размера.

В то время как последнее (связанное с технологией) условие чаще всего выполняется, справедливость первых двух требует специального подтверждения. Для этого, а также для того чтобы в рамках рассмотренной выше модели можно было оценить величину параметра T_0 , надо уточнить смысл фигурирующего в (6) параметра $\tilde{\alpha}$.

Как следует из вывода соотношения (5), этот параметр связан с концентрацией гранул оптимального размера a_{opt} . Ясно, однако, что к таковым следует причислять гранулы с размерами в некотором диапазоне $a_{\text{opt}} - \Delta a < a < a_{\text{opt}} + \Delta a$, ширина которого определяется из условия, что гранулы, не попадающие в этот диапазон, практически не вносят вклада в проводимость. Представим (6) в виде $\rho \propto \exp[\xi(a)]$, где $\xi(a) = \tilde{\alpha}a + 1/a\tau$, $\tau = T/\beta$ и (в нулевом приближении) $\tilde{\alpha}$ не зависит от T . Минимальное (определяющее проводимость системы) сопротивление соответствует гранулам с размером $a = a_{\text{opt}} = (1/\tilde{\alpha}\tau)^{1/2}$ и равно $\rho(a_{\text{opt}}) \propto \exp \xi_{\text{opt}}$, где $\xi_{\text{opt}} = \xi(a_{\text{opt}}) = 2(\tilde{\alpha}/\tau)^{1/2}$. Заметим, что, как в любой перколяционной модели (и, в частности, в теории прыжковой проводимости [4]), $\xi_{\text{opt}} \gg 1$. В силу экспоненциально сильной зависимости сопротивления от ξ , оптимальными можно поэтому считать все гранулы, для которых аргумент ξ отличается от оптимального значения ξ_{opt} не более чем на единицу. Зависимость $\xi(a)$ вблизи оптимального значения $a = a_{\text{opt}}$ имеет вид

$$\xi(a) \approx \xi_{\text{opt}} + (1/\tau a_{\text{opt}}^3)(a - a_{\text{opt}})^2.$$

Полагая $\xi(a) - \xi(a_{\text{opt}}) = 1$, находим $(\Delta a)^2 = a_{\text{opt}}^3 \tau = 2a_{\text{opt}}^2/\xi_{\text{opt}}$. Отсюда следует $(\Delta a/a_{\text{opt}})^2 = 2/\xi_{\text{opt}} \ll 1$, т.е. относительный разброс размеров оптимальных гранул, действительно, невелик.

Далее для определенности рассмотрим систему с экспоненциальной функцией распределения гранул по размерам: $f(a) = (1/a_0) \exp(-a/a_0)$ [9]. Пусть полное число гранул (любых размеров) в единице объема равно N . Очевидно³⁾,

$$N = \frac{x}{\int (4\pi/3)a^3 f(a) da} = \frac{x}{8\pi a_0^3}.$$

Тогда концентрация актуальных гранул, размеры которых попадают в найденный выше

³⁾ При вычислении N интегрирование следует проводить в интервале $a_{\min} < a < a_{\max}$, где a_{\min} , a_{\max} — соответственно минимальный и максимальный размеры гранул. Если $a_{\max} \geq 3a_0$, $a_{\min} \leq a_0$, то результат отличается от приведенного в тексте всего на несколько процентов.

диапазон, есть

$$N_{opt} = N f(a) \cdot 2\Delta a = 2N(a_{opt}^3 \tau)^{1/2} \frac{1}{a_0} \exp(-a_{opt}/a_0).$$

Среднее расстояние между ними равно

$$\ell_{ab} \approx \frac{1}{4N_{opt}^{1/3}} \approx \ell_0 \exp\left(\frac{a_{opt}}{3a_0}\right),$$

где

$$\ell_0 = \frac{1}{3} \left(\frac{a_0}{N}\right)^{1/3} (\tau a_{opt}^3)^{-1/6} \propto T^{1/12}.$$

Далее слабой зависимостью ℓ_0 от температуры будем пренебрегать и для $a_{opt} \leq a_0$ считать $\ell_{ab} \approx \text{const} + \bar{\ell}_{ab}$, где (в линейном приближении) $\bar{\ell}_{ab} = (\ell_0/3a_0)a_{opt}$. В том же приближении $\ln f(a) \approx \text{const} - a_{opt}/a_0$. Для определения оптимального размера гранул с помощью (6) существенны лишь (зависящие от температуры) слагаемые $2\bar{\ell}_{ab}/\lambda$ и a_{opt}/a_0 , сумма которых, равная $(2\ell_0/3\lambda + 1)(a_{opt}/a_0)$, и войдет в принятое выше определение параметра $\bar{\alpha}$.

В условиях туннельной проводимости $\ell_0/\lambda \gg 1^4$, поэтому $\bar{\alpha} \approx 2\ell_0/3\lambda a_0$. Используя найденное выше в нулевом приближении (т. е. в пренебрежении температурной зависимостью $\bar{\alpha}(T)$) выражение для a_{opt} , из последнего соотношения находим, что в следующем приближении

$$\bar{\alpha} \approx (\lambda N^{1/3})^{-4/3} \tau^{1/9} / 2a_0^{8/9} \propto T^{1/9},$$

т. е. хотя и зависит от температуры, но очень слабо, что не может в сколько-нибудь существенной степени изменить вывод о справедливости закона 1/2. В то же время полученное явное выражение для $\bar{\alpha}$ позволяет найти как оптимальный размер гранул a_{opt} , так и температурный параметр T_0 , фигурирующий в (7). Для этого достаточно подставить найденное (более точное) выражение для $\bar{\alpha}$ в прежние (соответствующие нулевому приближению) выражения для $a_{opt} = (1/\bar{\alpha}\tau)^{1/2}$ и $\xi_{opt} = (2\bar{\alpha}/\tau)^{1/2}$. В результате закон 1/2 незначительно модифицируется и принимает вид

$$\rho \propto \exp\left[\left(\frac{T_0}{T}\right)^{4/9}\right], \tag{8}$$

где

$$kT_0 \approx \left(\frac{e^2}{\epsilon a_0}\right) \left(\frac{a_0}{\lambda}\right)^{3/2} \psi(x), \quad \psi(x) = x^{-1/2} \left[1 - \left(\frac{x}{x_c}\right)^{1/3}\right]. \tag{9}$$

При этом оптимальный размер гранул равен

⁴⁾ Это, в частности, означает, что в (4), (5) можно пренебречь слагаемым, пропорциональным $\ln f(a)$.

$$a_{opt} = a_0 \left(\frac{x}{4\pi} \right)^{1/2} \left(\frac{\lambda}{a_0} \right) \left(\frac{T_0}{T} \right)^{5/9}, \quad (10)$$

т. е. растет с понижением температуры и, наоборот, уменьшается при ее повышении. Это приводит к естественным границам применимости рассмотренной модели: она справедлива лишь до тех пор, пока $a_{min} < a_{opt} < a_{max}$, т. е. в температурном интервале

$$T_{min} < T < T_{max},$$

$$T_{(max)}^{(min)} = (4\pi)^{9/10} \frac{e^2}{k\epsilon a_0} \left[\frac{a_0}{a_{(max)}} \right]^{3/2} \left[\frac{\lambda}{a_{(min)}} \right]^{3/10} x^{-7/5} \left[1 - \left(\frac{x}{x_c} \right)^{1/3} \right]. \quad (11)$$

Для типичных значений параметров $\lambda = 2 \cdot 10^{-8}$ см, $a_0 = 10^{-7}$ см, $\epsilon = 5$, $x_c = 0.5$ находим, что, например, при $x/x_c = 0.3$ рассмотренная модель (а, значит, и закон 1/2) может быть справедлива в широкой области температур $6 \text{ K} < T < 500 \text{ K}$. Однако при $x \rightarrow x_c$ эта область сужается и смещается в сторону низких температур. Это означает, что при более высоких температурах всегда $a_{opt} = a_{max}$. При этом естественно ожидать перехода к проводимости, характерной для нанокompозита с гранулами одинакового размера, т. е. к зависимости вида $G \propto \exp(-T_0/T)$. Именно такой переход наблюдался в экспериментах с гранулярными пленками Al-Ge [10] при изменении x в интервале $0.3 < x < 0.45^5$.

Повторяя приведенные выкладки, можно получить сходные результаты и для других функций распределения.

При сравнении результатов, предсказываемых соотношением (9), с экспериментальными данными следует иметь в виду два осложняющих обстоятельства. Первое из них — малая точность, с которой на практике определяется объемное содержание x металла в нанокompозите, что особенно существенно вблизи критического значения x_c . Второе связано с технологически обусловленной корреляцией между объемным содержанием металла и средним размером a_0 металлических гранул. Реально оказывается, что с ростом x величина a_0 увеличивается (так, согласно [5] в системе Ni-SiO₂ для $x = 0.08, 0.24$ и 0.44 соответственно $a_0 = 15, 25$ и 40 \AA). Поэтому требовать количественного соответствия теории эксперименту можно только в отношении вида температурной зависимости сопротивления (закон 1/2); успехом же теории в отношении абсолютно значения и концентрационной зависимости характерной температуры $T_0(x)$ можно было бы считать верную (по порядку величины) оценку значения T_0 и качественно правильное предсказание зависимости $T_0(x)$. Что касается температурной зависимости сопротивления, то ее следование закону $\rho(T) \propto \exp[(T_0/T)^{1/2}]$ в очень широком диапазоне температур (от гелиевой до комнатной) было показано в десятках работ, выполненных на различных нанокompозитных системах (см., например, обзоры [1, 2]). На рис. 1 представлены данные различных авторов, демонстрирующие зависимости $T_0(x)$

⁵⁾ При дальнейшем увеличении x наблюдался переход к безактивационной зависимости $G(T)$. Это, скорее всего, связано с усложнением структуры металлической части системы при приближении к $x = x_c$. В этом случае рассматриваемая простая модель, в которой металлические гранулы представляются в виде изолированных шарообразных образований различных размеров, становится неприменима.

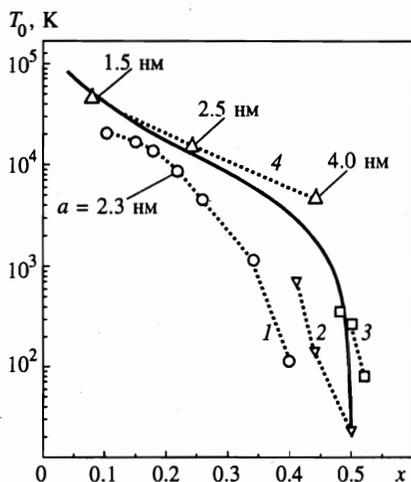


Рис. 1

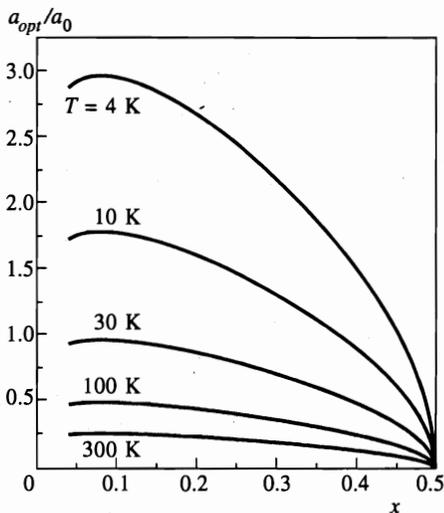


Рис. 2

Рис. 1. Концентрационные зависимости температурного параметра $T_0(x)$ для нанокompозитов различного состава. Экспериментальные данные из работ: 1 — W-Al₂O₃ [2]; 2 — Fe-SiO₂ [11]; 3 — Ni-SiO₂ [12]; 4 — Ni-SiO₂ [5]. Сплошная кривая — расчет по формуле (9) с набором параметров, указанным в тексте. Указаны средние размеры металлических гранул

Рис. 2. Концентрационные зависимости оптимального размера металлических гранул нанокompозита, обеспечивающих основной вклад в его проводимость. Расчет по формуле (10) с набором параметров, указанным в тексте

для нанокompозитов различного состава (существенный разброс данных связан с упомянутыми выше осложняющими обстоятельствами). Там же приведена теоретическая зависимость $T_0(x)$, вычисленная с помощью соотношения (9) со следующими значениями параметров: $\lambda = 2 \cdot 10^{-8}$ см, $a_0 = 10^{-7}$ см, $\epsilon = 5$ и $x_c = 0.5$. Качественное совпадение результатов расчета и эксперимента вполне удовлетворительно.

Выше уже отмечалось, что температурная зависимость оптимального размера гранул близка к простому закону $a_{opt} \propto T^{-1/2}$. Концентрационную зависимость $a_{opt}(x)$ также легко понять: с ростом x среднее расстояние между гранулами уменьшается и малые гранулы (с большой энергией активации) получают возможность вносить свой вклад в проводимость. Это должно приводить к уменьшению a_{opt} . Результаты расчета, представленные на рис. 2, показывают, что оптимальный размер гранул в широком диапазоне значений x и T оказывается меньше их среднего размера. Для нанокompозитов с $x/x_c \geq 0.9$ это условие ($a_{opt} \leq a_0$) выполняется вплоть до гелиевых температур.

В заключение этого раздела отметим, что в работе [5] закон 1/2 был получен в предположении, что между размерами a гранул и расстояниями ℓ между ними существует «структурная связь»: $\ell/a = \text{const}$. Однако в [2] совершенно справедливо указано, что структурные исследования никоим образом не подтверждают наличия подобной корреляции. Наш анализ показывает, что для появления закона 1/2 достаточно выполнения гораздо более слабого условия $\partial \ell / \partial a = \text{const}$ в окрестности $a = a_{opt}$ (соотношение $\ell/a = \text{const}$ является лишь очень специальным частным случаем последнего условия).

Отметим также, что некоторые из ухищрений, применяемых различными авторами для вывода закона $1/2$, фактически сводятся (в неявной форме) к линеаризации актуального участка функции $[f(a)]^{-1/3}$. Так, в работе [3] распределение $\phi(w_{ij})$ энергий активации в области малых энергий искусственно линеаризуется (фактически полагается $\phi(w_{ij}) \propto w_{ij}$ при $w_{ij} < w_0$), после чего численный расчет приводит к закону $1/2$. Однако он имеет место только в том интервале температур, где $kT \leq w_0$. Полученный результат неудивителен, так как (с учетом $w_{ij} \propto 1/a$) постулированной функции $\phi(w_{ij})$ отвечает функция распределения гранул по размерам $f(a) = \phi[w_{ij}(a)](dw_{ij}/da)^{-1} \propto 1/a^3$, откуда следует $f^{-1/3}(a) \propto a$ — как раз то условие, которое упоминалось выше (более того, именно функция $f(a) \propto 1/a^3$ обеспечивает выполнение обсуждавшегося выше условия $\ell/a = \text{const}$). Тем не менее тот факт, что результаты численного моделирования для определения температурной зависимости проводимости рассматриваемой системы совпадают с результатом нашего анализа, является аргументом в его пользу.

3. ВОЛЬТ-АМПЕРНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Согласно изложенной выше модели проводимость в режиме слабого поля связана с туннельными переходами зарядов (электронов или «дырок») между заряженными и нейтральными гранулами вполне определенного (оптимального) размера $a = a_{opt}$, который существенно превышает размер наиболее близко расположенных гранул минимального размера. Хотя вероятность туннелирования между последними существенно выше, чем для более удаленных друг от друга гранул оптимального размера, число зарядов на гранулах малого размера невелико в силу их большой энергии ионизации, и потому их вклад в проводимость мал. В достаточно сильном электрическом поле становятся возможными ранее маловероятные туннельные переходы между заряженными гранулами большого размера и нейтральными гранулами малого размера, после чего проводимость осуществляется более вероятными туннельными переходами по близко расположенным гранулам малого размера. При изменении электрического поля меняются как число носителей (за счет изменения оптимального размера a_E гранул-поставщиков носителей), так и их подвижность (за счет изменения оптимального размера b_E гранул-проводников).

В соответствии с изложенными соображениями будем считать, что электрическое поле напряженностью E компенсирует энергию w_{ab} активации перехода заряда с гранул размером a на гранулы размером $b < a$, т. е.

$$eEl_{ab} = w_{ab} = \frac{e^2}{\varepsilon} \left[1 - \left(\frac{x}{x_c} \right)^{1/3} \right] \left(\frac{1}{b} - \frac{1}{a} \right). \quad (12)$$

Пренебрежем тем, что такие переходы могут происходить также в результате их термической активации, т. е. при поглощении фононов. Это допустимо при не слишком высокой температуре, когда $kT \ll w_{ab}$ (качественные соображения о влиянии конечной температуры см. ниже).

Тогда в (4) следует положить $w_{ab} = 0$ и считать, что в этих условиях проводимость осуществляется путем туннелирования (на расстояние $\sim \ell_{bb}$) между гранулами размера b . Поэтому первое слагаемое показателя экспоненты выражения (4) равно $2\ell_{bb}/\lambda$. Слагаемое же, связанное с числом носителей, по-прежнему определяется энергией w_a

ионизации гранул a , но теперь его следует записать с использованием связи (12) между a и b в виде

$$\frac{w_a}{kT} = \left(\frac{1}{b\tau} - \frac{\ell_{ab}E}{Q\tau} \right), \quad Q = \frac{e}{\varepsilon} \left[1 - \left(\frac{x}{x_c} \right)^{1/3} \right].$$

Так как $a > b$, можно считать, что среднее расстояние ℓ_{ab} между гранулами a, b совпадает с меньшим расстоянием ℓ_{bb} . Наконец, как и прежде, можно пренебречь слагаемым, пропорциональным $\ln f(a)$. С учетом сказанного показатель экспоненты ξ , принимает вид

$$\xi = \alpha_E b + \frac{1}{\tau b}, \quad \alpha_E = \bar{\alpha} \left(1 - \frac{\lambda E}{2Q\tau} \right), \quad (13)$$

т. е. вид, аналогичный тому, который соответствует рассмотренному выше случаю линейной проводимости (см. (6)).

Как обычно, сопротивление $R \propto \exp(\xi)$ определяется минимальным значением ξ , которое в данном случае равно $\xi_E = 2\xi_{opt} \left(1 - \lambda E / 2Q\tau \right)^{1/2}$. Таким образом, для полной проводимости (кондактанса) $G = 1/R$ получаем⁶⁾

$$G(E) \propto \exp \left[-2\xi_{opt} \left(\sqrt{1 - \lambda E / 2Q\tau} - 1 \right) \right]. \quad (14)$$

С ростом электрического поля размеры оптимальных гранул a и b , растут:

$$b_E = (\alpha_E \tau)^{-1/2} = a_{opt} \left(1 - \frac{\lambda E}{2Q\tau} \right)^{-1/2},$$

$$a_E = \frac{b_E}{1 - E\ell_{bb}b_E/Q} = a_{opt} \left[\left(1 - \frac{\lambda E}{2Q\tau} \right)^{1/2} - \frac{a_{opt}\ell_{bb}E}{Q} \right]^{-1}, \quad (15)$$

но в любом поле $b_E < a_E$.

Проведенное рассмотрение справедливо, естественно, до тех пор, пока $a_E < a_{max}$. В больших полях размер гранул-поставщиков зарядов фиксируется значением $a_E = a_{max}$, а размер гранул-проводников начинает уменьшаться: $b_E = a_{max} / (1 + a_{max}\ell_{bb}E/Q)$. Дальнейшее увеличение поля не меняет числа носителей, которые поставляются гранулами максимального размера, а лишь увеличивает их подвижность за счет «перевоса» носителей на разделенные меньшим туннельным промежутком гранулы меньшего размера. В этом случае $\xi_E = \bar{\alpha} b_E$ и для кондактанса системы получаем

$$G(E) \propto \exp \left[-\frac{E_0}{E + (\bar{\alpha} a_{max})^{-1} E_0} \right], \quad (16)$$

где $E_0 = \bar{\alpha} Q / \ell_{bb} \propto [1 - (x/x_c)^{1/3}]$. Так как $(\bar{\alpha} a_{max})^{-1} \sim [(a_{max}/a_{opt})\xi_{opt}]^{-1} \ll 1$, то уже в полях $E \ll E_0$ из (16) следует

⁶⁾ Никаких «неприятностей», связанных с обращением в нуль подкоренного выражения в (14), не происходит (см. ниже).

$$G(E) \propto \exp\left(-\frac{E_0}{E}\right), \quad (17)$$

что формально совпадает с результатом работы [5], полученным для функции распределения $f(a)$ специального вида при совершенно других предположениях.

Оценить характерное поле E_0 можно с помощью соотношения

$$E_0 \sim \frac{e}{\epsilon a_0^2} \left[1 - \left(\frac{x}{x_c} \right)^{1/3} \right],$$

которое для $a_0 \sim 3 \cdot 10^{-7}$ см, $x \sim 0.2$, $x_c = 0.5$ дает $E_0 \sim 10^6$ В/см. Эта оценка вполне согласуется с экспериментом работы [5], где приведены измеренные (при $T \sim 1$ К) значения поля $E_0 = (3.5, 1.0, 0.23) \cdot 10^6$ В/см соответственно для систем с $x = 0.08, 0.24, 0.44$. Полагая $x_c = 0.5$, найдем, что согласно приведенному выше выражению для E_0 соответствующие поля должны относиться как 2.3 : 1 : 0.19, что не сильно отличается от эксперимента.

Что касается слабополевого режима нелинейной проводимости, заметим, что рассмотренная модель предсказывает качественные различия в полевых зависимостях кондактанса в двух упомянутых режимах его измерения: кривизна функции $G(E)$ должна быть положительной ($G''(E) > 0$) в режиме слабого поля и отрицательной ($G''(E) < 0$) в режиме сильного поля. Это может служить критерием разделения двух режимов. Тот факт, что зависимость $G(E)$ первого типа не наблюдалась ни в работе [5] в полях $E \sim 10^5$ – 10^6 В/см, ни в работе [13] в полях $E \sim 10^3$ – 10^4 В/см, говорит о том, что граница, разделяющая два режима нелинейной проводимости, проходит при $E < 10^3$ В/см. Предварительные результаты детальных экспериментов в таких и более низких полях вполне согласуются с предложенной моделью [14]⁷⁾.

В заключение кратко обсудим, как могут качественно измениться полученные результаты при учете конечной температуры. В этом случае переходы $a \rightarrow b$ будут активироваться не только электрическим полем, но и фононами с характерной энергией $\sim kT$, что согласно (12) эквивалентно замене $E \rightarrow E - E_T$, где $E_T = kT/e\ell_{aa}$. Тогда вместо (14) получим

$$\frac{G(E)}{G(0)} \propto \begin{cases} 1, & E \leq E_T, \\ \exp\left[-2\xi_{opt} \left(\sqrt{1 - \lambda(E - E_T)/2Q\tau} - 1\right)\right], & E > E_T, \end{cases} \quad (18)$$

что означает наличие области линейной проводимости в малых электрических полях, верхняя граница которой $E_T \propto T$.

При еще более высокой температуре $a_{opt} \propto T^{-1/2} \rightarrow a_{min}$ и для перехода к проводимости по гранулам малого размера уже нет необходимости в электрическом поле. Это, однако, не означает, что оно не будет оказывать никакого влияния на проводимость. В этом случае мы возвращаемся к механизму нелинейности, рассмотренному в работе [5], а именно, к влиянию электрического поля на вероятность межгранульного туннелирования.

⁷⁾ Эксперименты проводились на образцах с $x \approx x_c$ в полях $E = 10^2$ – 10^3 В/см. При этом кондактанс оставался неизменным в области слабых полей, ширина которой увеличивалась с ростом температуры, а затем менялся на порядок.

Таким образом, в рамках рассмотренной простой модели удастся в качественном отношении верно объяснить многообразные особенности термоактивированной проводимости гранулярных металлов, включая ее нелинейность в сильном электрическом поле.

Автор благодарен Б. А. Аронзону и В. В. Рьлькову за полезные дискуссии и ознакомление с результатами экспериментов до их опубликования. Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 99-02-16955-а и 98-02-17412-а), а также совместной программы Национального центра научных исследований Франции и Российского фонда фундаментальных исследований (грант 98-02-22037).

Литература

1. См., например, тематический выпуск журнала *Phil. Mag.* В 65 (1992).
2. С. J. Adkins, in *Metal-Insulator Transitions Revisited*, ed. by P. P. Edwards and C. N. R. Rao, Taylor & Francis (1995); *J. Phys.: Condens. Matter* 1, 1253 (1989).
3. P. Sheng, *Phil. Mag.* В 65, 357 (1992).
4. В. I. Shklovskii and A. L. Efros, *Electronic Properties of Doped Semiconductors*, Springer, New York (1984).
5. P. Sheng, B. Abeles, and Y. Arie, *Phys. Rev. Lett.* 31, 44 (1973).
6. S. T. Chui, *Phys. Rev. B* 43, 14274 (1991); E. Cuevas, M. Ortuño, and J. Ruiz, *Phys. Rev. Lett.* 71, 1871 (1993).
7. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Электродинамика сплошных сред*, Физматгиз, Москва (1959).
8. Б. А. Аронзон, А. Е. Варфоломеев, Д. Ю. Ковалев и др., *ФТТ* 40, № 6 (1999); А. А. Ликальтер, частное сообщение.
9. A. V. Pakhomov, X. Yan, N. Wang et al., *Physica A* 241, 344 (1997).
10. G. Eytan, R. Rosenbaum, D. S. McLachlan, and A. Albers, *Phys. Rev. B* 48, 6342 (1993).
11. B. Zhao and X. Yan, *Physica A* 241, 367 (1997).
12. J. I. Gittleman, Y. Goldstein, and S. Bozowski, *Phys. Rev. B* 5, 3609 (1972).
13. С. А. Гуревич, В. В. Хоренко, Л. Ю. Куприянов и др., *Письма в ЖЭТФ* 64, 736 (1996).
14. В. В. Рьльков, частное сообщение.