

# ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ГРАНУЛИРОВАННЫХ МЕТАЛЛОВ

*Е. З. Мейлихов\**

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

Поступила в редакцию 26 марта 2001 г.

В теоретических и экспериментальных исследованиях проводимости нанокompозитов (гранулированных металлов), связанной с межгранульным туннелированием электронов, традиционно рассматривалась только область относительно низких температур, когда актуальны лишь электронные переходы с участием однозарядных металлических гранул. В этом режиме температурная зависимость проводимости является экспоненциальной. Однако, как показывает эксперимент, характер проводимости нанокompозитов при повышенных температурах существенно меняется. Предложена модель, связывающая особенности проводимости гранулярных металлов при высоких температурах с вовлечением в этот процесс многозарядных гранул в условиях большого разброса их размеров. Выводы модели согласуются с экспериментом.

PACS: 72.15.-v

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Гранулированные металлы (металлодиэлектрические нанокompозиты) — совокупность малых (размером  $r = 1\text{--}100$  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 с термически активируемой проводимостью. Установлено, что она связана с туннельными переходами носителей заряда между гранулами, и в этом отношении ее механизм близок к известному механизму прыжковой проводимости по примесям в легированных полупроводниках. Однако в отличие от «точечных» примесных центров в полупроводнике гранулы нанокompозита имеют конечный размер, и это приводит к тому, что «геометрически» разрешенными оказываются лишь туннельные переходы между ближайшими (или следующими за ними) гранулами. Это отличает механизм туннельной проводимости нанокompозитов от прыж-

ковой проводимости примесных полупроводников в режиме переменной длины прыжка, в принципе допускающем прыжки любой длины.

Кроме того, необходимо учитывать то обстоятельство, что при большом разбросе размеров гранул нанокompозита в низкотемпературной проводимости эффективно участвует лишь незначительная их часть. Дело в том, что при низкой температуре равновесная концентрация однократно заряженных гранул (а тем более гранул, заряженных более, чем однократно) мала. Поэтому проводимость нанокompозита определяется туннельными переходами электронов только между однократно заряженными и наиболее распространенными нейтральными гранулами. Вероятность таких переходов зависит от их энергии активации  $\Delta$  и расстояния  $l$  между гранулами. Обычно эти факторы действуют в разные стороны: при уменьшении радиуса гранул  $r$  энергия  $\Delta \sim e^2/\epsilon r$  растет, а расстояние  $l$  убывает. Поэтому перенос тока осуществляется в основном по гранулам так называемого оптимального размера  $r_{opt}$ , который уменьшается с ростом температуры [4]. В результате низкотемпературная проводимость  $G$  описывается известным «законом  $1/2$ »:

$$G \propto \exp[-(T_0/T)^{1/2}],$$

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

где  $T_0 = T_0(x)$  — некоторая характеристическая температура.

Однако эксперименты показывают, что при относительно высоких температурах «закон 1/2» нарушается [5]: с ростом температуры проводимость начинает расти гораздо быстрее. Скорее всего, это связано с тем, что при повышении температуры количество многозарядных гранул существенно возрастает и их вкладом в проводимость уже нельзя пренебрегать. Исследованию именно такого режима проводимости нанокompозитов и посвящена настоящая работа.

## 2. РАВНОВЕСНАЯ ИОНИЗАЦИЯ ГРАНУЛ НАНОКОМПОЗИТА

Везде ниже температуру будем считать достаточно высокой, чтобы можно было пренебречь взаимодействием зарядов на гранулах, приводящим к зарядовым корреляциям и появлению кулоновской щели в плотности зарядовых состояний [6]. Реально это означает  $T \gtrsim 1$  К.

Расчет равновесной ионизации гранул нанокompозита начнем с рассмотрения системы, состоящей из гранул одинакового радиуса  $r$ . Концентрация  $N_m$  гранул с зарядом  $me$  ( $e$  — абсолютная величина заряда электрона,  $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ ) и кулоновской энергией  $(me)^2/\varepsilon r$  ( $\varepsilon$  — диэлектрическая проницаемость среды), очевидно равна

$$\frac{N_m}{N} = \frac{\exp(-m^2/\rho)}{\sum_{m=-\infty}^{\infty} \exp(-m^2/\rho)}, \quad (1)$$

где  $N$  — полная концентрация гранул,  $\rho = r(\varepsilon kT/e^2)$  — приведенный радиус гранул.

Соотношение (1) показывает, что в рассматриваемом случае распределение гранул по зарядам является гауссовым. Ширина этого распределения определяется параметром  $\rho$  (т. е. соотношением между тепловой и кулоновской энергиями) и растет с повышением температуры. При низких температурах ( $\rho \ll 1$ ) имеются почти исключительно однократно ионизованные гранулы ( $m = \pm 1$ ), а при высоких температурах ( $\rho \gg 1$ ) зарядовый спектр гранул может быть очень широк. Так, при  $\rho = 4$  доля двукратно ионизованных гранул лишь вдвое меньше доли однократно ионизованных гранул (рис. 1).

Еще одно важное следствие соотношения (1) состоит в том, что концентрация  $N_m$  гранул с определенным зарядом  $me$  немонотонно зависит от температуры. Как демонстрирует рис. 1, первоначальное

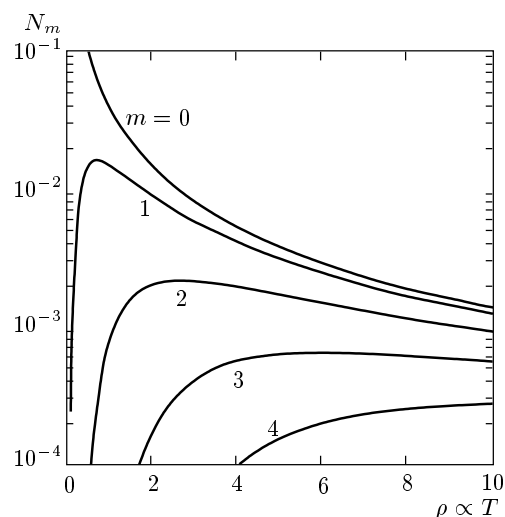
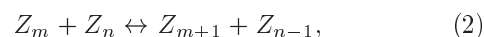


Рис. 1. Температурные зависимости концентраций  $N_m$  гранул с зарядом  $me$ . Особенностей в температурной зависимости проводимости следует ожидать при значении  $\rho \approx 0.5$ , соответствующем максимальной концентрации однозарядных гранул

увеличение этой концентрации с ростом температуры сменяется последующим ее уменьшением. Ясно, что все эти обстоятельства необходимо учитывать при расчете высокотемпературной проводимости нанокompозита.

## 3. ПРОВОДИМОСТЬ НАНОКОМПОЗИТА С ГРАНУЛАМИ ОДИНАКОВОГО РАЗМЕРА

Если ввести символ  $Z_m$ , обозначающий гранулу с зарядом  $me$ , то все происходящие в системе межгранулярные электронные переходы можно представить в виде набора «реакций»



каждая из которых вносит «посильный» вклад  $G_{mn}$  в полную проводимость  $G$ . Изменение энергии в результате такого перехода равно

$$\frac{\Delta_{mn}}{kT} = \frac{m - n + 1}{\rho}. \quad (3)$$

В случае, когда «реакция» эндотермична, т. е.  $\Delta_{mn} > 0$ , недостающая энергия поставляется фононами. Поэтому проводимость системы можно записать в виде

$$G = \sum_{m,n} G_{mn},$$

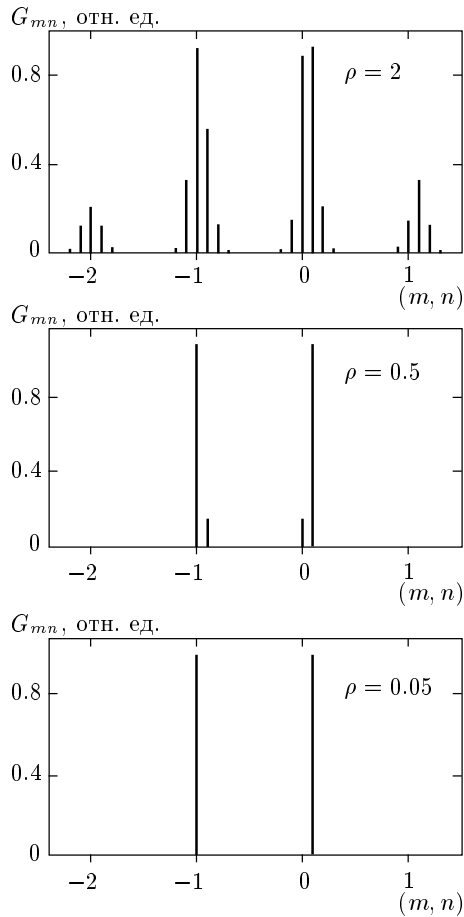


Рис. 2. Вклады  $G_{mn}$  актуальных межгранульных переходов при различных температурах (температура растет при переходе от нижней диаграммы к верхней)

$$G_{mn} \propto N_m N_n P_{mn} \exp\left(-\frac{l_{mn}}{\lambda}\right),$$

$$P_{mn} = \begin{cases} \frac{\Delta_{mn}/kT}{\exp(\Delta_{mn}/kT) - 1}, & \Delta_{mn} \geq 0 \\ 1, & \Delta_{mn} < 0 \end{cases}, \quad (4)$$

где множитель  $P_{mn}$  связан с планковским распределением фононов. Здесь  $l_{mn} \propto N^{-1/3}$  — среднее расстояние между соседними гранулами, которое определяет типичную ширину потенциального барьера, преодолеваемого туннелирующими электронами,  $\lambda \sim \hbar/(mW)^{1/2}$  — электронная длина волны в диэлектрике ( $W$  — высота туннельного барьера, практически совпадающая с полушириной запрещенной зоны диэлектрика).

Из (4) видно, что наибольшие вклады в полную проводимость вносят  $(m, n)$ -переходы между грану-

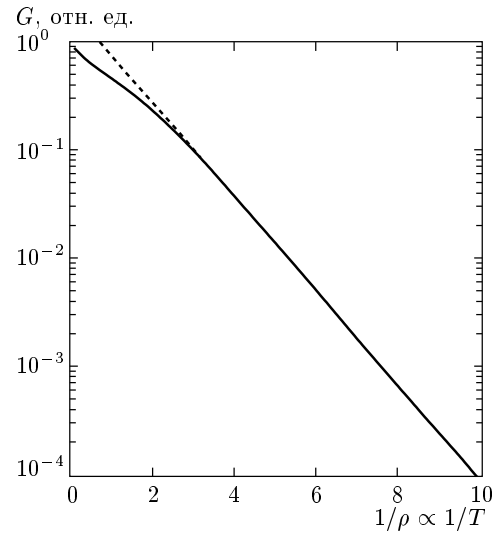


Рис. 3. Температурная зависимость (сплошная кривая) проводимости нанокompозита с гранулами одинакового размера. Штриховая линия — экспоненциальная зависимость  $G \propto \exp(-\text{const}/T)$

лами, заряды которых не очень велики. Однако диапазон «допустимых» зарядов расширяется с ростом температуры. В результате набор актуальных переходов при повышении температуры становится все богаче. Это иллюстрирует рис. 2, который схематически представляет наборы наиболее существенных переходов для трех значений параметра  $\rho \propto T$ . Высота каждой вертикальной линии пропорциональна вкладу  $G_{mn}$  соответствующего перехода в проводимость, а ее положение  $x$  на оси абсцисс всех диаграмм выбрано таким образом, что каждому значению  $x$  соответствует переход  $(m, n)$ , где  $m = [x]$ ,  $n = 10(x - [x])$ ,  $[x]$  — ближайшее к  $x$  целое число.

Температурная зависимость полной проводимости для рассматриваемого случая представлена на рис. 3. В соответствии с рис. 2 при низких температурах актуальны лишь переходы  $(-1, 0)$  и  $(0, 1)$ , для которых  $\Delta_{mn} = 0$ . Поэтому

$$G \propto (N_{-1}N_0 + N_0N_1) \propto \exp(e^2/\epsilon r k T).$$

При высоких температурах эта простая экспоненциальная зависимость нарушается. С одной стороны, следует ожидать уменьшения проводимости из-за отмечавшегося выше убывания концентрации гранул с фиксированным зарядом при увеличении температуры (см. рис. 1). С другой стороны, она должна расти за счет вклада многократно ионизованных гранул в проводимость. В результате температурная зависимость полной проводимости нанокompо-

зита существенно отклоняется (вниз) от экспоненциальной в области высоких температур. Это отклонение начинается при  $\rho \approx 0.5$ , т. е. при той температуре, при которой, согласно рис. 2, начинают играть роль переходы с ненулевым энергетическим балансом. При еще более высокой температуре ( $\rho \gg 1$ ) полная проводимость приближается к насыщению.

#### 4. ПРОВОДИМОСТЬ НАНОКОМПОЗИТА С ГРАНУЛАМИ РАЗЛИЧНОГО РАЗМЕРА

Перейдем теперь к расчету проводимости наноконкомпозита в более реальной системе, состоящей из гранул различных размеров, разброс которых характеризуется функцией распределения  $f(\rho)$ . В силу принципа детального равновесия концентрация  $m$ -кратно ионизованных гранул с радиусами, лежащими в интервале от  $\rho$  до  $\rho + d\rho$ , по-прежнему дается формулой типа (1):

$$dN_m^{(\rho)} = N f(\rho) d\rho \frac{\exp(-m^2/\rho)}{\sum_{m=-\infty}^{\infty} \exp(-m^2/\rho)}, \quad (5)$$

где  $N f(\rho) d\rho$  — полная концентрация таких гранул. Рассмотрим реакцию

$$Z_m^{(1)} + Z_n^{(2)} \leftrightarrow Z_{m+1}^{(1)} + Z_{n-1}^{(2)}, \quad (6)$$

в которой электрон переходит от гранулы радиуса  $\rho_1$  к грануле радиуса  $\rho_2$ . Энергетический эффект  $\Delta_{mn}^{(12)}$  такой реакции равен

$$\frac{\Delta_{mn}^{(12)}}{kT} = \frac{m + 1/2}{\rho_1} - \frac{n - 1/2}{\rho_2}. \quad (7)$$

Вклад  $dG_{mn}^{(12)}$  подобных переходов в полную проводимость выражается формулой

$$dG_{mn}^{(12)} \propto dN_m^{(\rho_1)} dN_n^{(\rho_2)} P_{mn}^{(12)},$$

$$P_{mn}^{(12)} = \begin{cases} \frac{\Delta_{mn}^{(12)}/kT}{\exp(\Delta_{mn}^{(12)}/kT) - 1}, & \Delta_{mn}^{(12)} \geq 0 \\ 1, & \Delta_{mn}^{(12)} < 0 \end{cases}, \quad (8)$$

в которой  $dN_m^{(\rho_1)}$  и  $dN_n^{(\rho_2)}$  определяются соотношением (5).

Проанализируем сначала случай низких температур ( $\rho_1, \rho_2 \gg 1$ ), когда проводимость связана с

электронными переходами  $(-1,0)$  и  $(0,1)$ , вносящими в нее равные вклады. При этом

$$\frac{\Delta_{(-1,0)}^{(12)}}{kT} = -\frac{\Delta_{(0,1)}^{(12)}}{kT} = \frac{\rho_1 - \rho_2}{2\rho_1\rho_2},$$

и потому переходы  $(-1,0)$  происходят лишь при  $\rho_1 < \rho_2$  (переход электрона от малой гранулы с однократным отрицательным зарядом на большую нейтральную гранулу), а переходы  $(0,1)$  — только при  $\rho_1 > \rho_2$  (переход электрона от большой нейтральной гранулы на малую гранулу с однократным положительным зарядом). В обоих случаях можно считать  $P_{mn}^{(12)} = 1$ . Оценим, например, вклад  $G_{(0,1)}^{(12)} = \int dG_{(0,1)}^{(12)}$  второго из этих переходов, полагая для определенности, что функция распределения гранул по размерам имеет вид  $f(\rho) = (1/\rho_0) \exp(-\rho/\rho_0)$  [7]. Используя (8), находим

$$G_{(0,1)}^{(12)} \propto \iint_{\rho_1 > \rho_2} \exp\left(-\frac{\rho_1}{\rho_0}\right) \exp\left(-\frac{\rho_2}{\rho_0}\right) \times \\ \times \exp\left(-\frac{1}{\rho_2}\right) d\rho_1 d\rho_2 = \\ = \rho_0 \int_0^{\infty} \exp\left[-\left(\frac{2\rho_2}{\rho_0} + \frac{1}{\rho_2}\right)\right] d\rho_2. \quad (9)$$

Подынтегральная функция максимальна при  $\rho_2 = \sqrt{\rho_0/2}$  (это так называемый оптимальный размер гранул), и оценка по методу перевала дает

$$G_{(0,1)}^{(12)} \propto \exp\left[-\sqrt{8/\rho_0}\right].$$

Такой же вклад в проводимость дают переходы  $(-1,0)$ , так что низкотемпературная зависимость полной проводимости имеет вид

$$G \propto \exp\left[-\sqrt{\frac{8e^2}{\varepsilon r_0 kT}}\right], \quad (10)$$

где  $r_0$  — средний радиус гранул, определяющий функцию их распределения по размерам:

$$f(r) = \frac{1}{r_0} \exp\left(-\frac{r}{r_0}\right).$$

Итак, при низких температурах проводимость описывается «законом  $1/2$ »<sup>1)</sup>:

<sup>1)</sup> Известно, что этот закон сохраняется и при других видах функции распределения гранул по размерам при условии  $\partial f(r)/\partial r < 0$  [4].

$$\frac{\partial \ln \ln G}{\partial T} = -\frac{1}{2}.$$

В рассматриваемой модели этот закон появляется вследствие того, что размер однократно (положительно или отрицательно) заряженных гранул, через которые преимущественно осуществляется проводимость, растет при понижении температуры. Это, естественно, продолжается лишь до тех пор, пока оптимальный размер гранул,

$$r_{opt} = r_0 \sqrt{e^2 / \varepsilon r_0 k T},$$

не превысит их максимального (для данной системы) размера  $r_{max}$ , т. е. при  $kT > e^2 r_0 / \varepsilon r_{max}^2$ . При более низких температурах

$$G \propto \exp[-(e^2 / \varepsilon r_{max} k T)].$$

Рассмотрим теперь случай высоких температур ( $\rho_1, \rho_2 \gg 1$ ), когда становятся существенными электронные переходы с участием многократно заряженных гранул. В этом случае из (4), (7) для прежней функции распределения

$$f(\rho) = (1/\rho_0) \exp(-\rho/\rho_0)$$

получаем

$$G \propto \sum_{m,n} \int_{\rho_1} \int_{\rho_2} \frac{\exp[-(\rho_1/\rho_0 + m^2/\rho_1)]}{\rho_0 \psi(\rho_1)} \times \frac{\exp[-(\rho_2/\rho_0 + n^2/\rho_2)]}{\rho_0 \psi(\rho_2)} P_{mn}^{(12)} d\rho_1 d\rho_2, \quad (11)$$

где

$$\psi(u) = \sum_m \exp\left(-\frac{m^2}{u}\right)$$

(при  $u \gg 1$  можно использовать асимптотическое соотношение  $\psi(u) = 2.37u^{3/2}$ ).

Найденная с помощью соотношения (11) температурная зависимость проводимости представлена на рис. 4. Резкое изменение характера проводимости в области высоких температур ( $\rho_0^{-1} \ll 1$ ) связано с постепенным включением новых каналов проводимости через многозарядные гранулы. Та же зависимость, представленная в других координатах (сплошная кривая на верхней вставке на рис. 4), показывает, что при высоких температурах проводимость является степенной (а не экспоненциальной) функцией температуры. При  $\rho_0 \sim 10$  температурная зависимость проводимости выходит на асимптотику

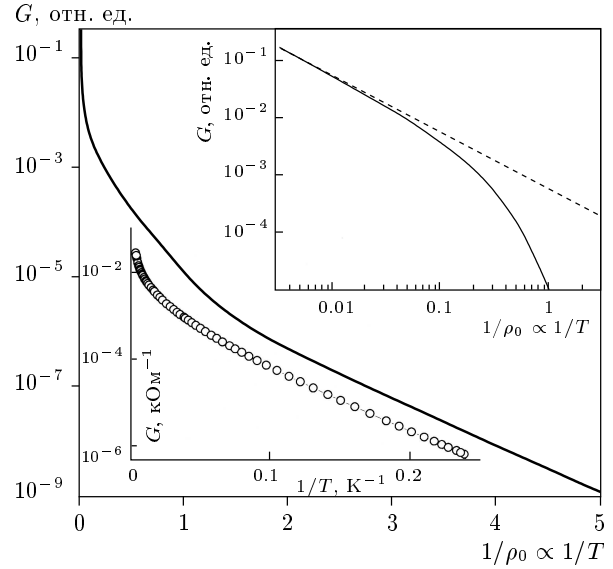


Рис. 4. Температурная зависимость (сплошные кривые) проводимости нанокompозита с гранулами различного размера. Штриховая линия на верхней вставке — линейная зависимость  $G \propto \rho_0 \propto T$ . На нижней вставке приведена экспериментальная кривая из работы [5]

(штриховая линия на верхней вставке), соответствующую линейной функции  $G \propto \rho_0 \propto T$ .

Для сравнения на нижней вставке на рис. 4 приведена экспериментальная температурная зависимость проводимости нанокompозита  $\text{Fe}_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$  ( $x \approx 0.4$ ) из работы [5]. При сравнении ее с теоретической кривой следует иметь в виду, что согласно электронно-микроскопическим данным размеры гранул в исследованном нанокompозите лежат в диапазоне  $10 \text{ \AA} < r < 1000 \text{ \AA}$ , причем количество малых гранул существенно выше, чем больших. Это означает, что  $r_0 \sim 100 \text{ \AA}$ . Кроме того, надо учесть, что за счет близости к перколяционному переходу эффективная диэлектрическая проницаемость  $\varepsilon$  нанокompозита существенно выше<sup>2)</sup> проницаемости  $\varepsilon_d \approx 3.5$  его диэлектрической компоненты  $\text{SiO}_2$ . Полагая  $\varepsilon = 50$ , находим, что температуре  $T = 4 \text{ K}$  соответствует  $\rho_0 \approx 0.25$  (или  $1/\rho_0 \approx 4$ ). При этом согласие теоретической и экспериментальной зависимостей, как видно из рис. 4, можно считать вполне удовлетворительным.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект

<sup>2)</sup> Согласно [4],  $\varepsilon \approx \varepsilon_d / [1 - (x/x_c)^{1/3}] \approx 15\varepsilon_d$  при  $x/x_c = 0.8$ .

ты 99-02-16955 и 98-02-17191), а также программы PICS-РФФИ (грант 98-02-22037).

### ЛИТЕРАТУРА

1. См., например, тематический выпуск журнала *Phil. Mag.* В **65**, (1992).
2. C. J. Adkins, in *Metal-Insulator Transitions Revisited*, ed. by P. P. Edwards and C. N. R. Rao, Taylor & Francis, London (1995); *J. Phys.: Condens. Matter* **1**, 1253 (1989).
3. P. Sheng, *Phil. Mag. B* **65**, 357 (1992).
4. Е. З. Мейлихов, *ЖЭТФ* **115**, 624 (1999).
5. Б. А. Аронзон, А. Е. Варфоломеев, Д. Ю. Ковалев и др., *ФТТ* **41**, 944 (1999).
6. E. Cuevas, M. Ortuño, and J. Ruitz, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 1871 (1993).
7. A. B. Pakhomov, X. Yan, N. Wang et al., *Physica A* **241**, 344 (1997).