

03;05;11

## **Электропроводность структуры металл—диэлектрик—металл со слоем наночастиц оксидов металлов в качестве диэлектрика**

© В.Ф. Харламов, Д.А. Коростелёв, И.Г. Богораз, О.И. Марков,  
Ю.В. Хрипунов

Орловский государственный технический университет  
E-mail: kharl@ostu.ru

Поступило в Редакцию 7 декабря 2010 г.

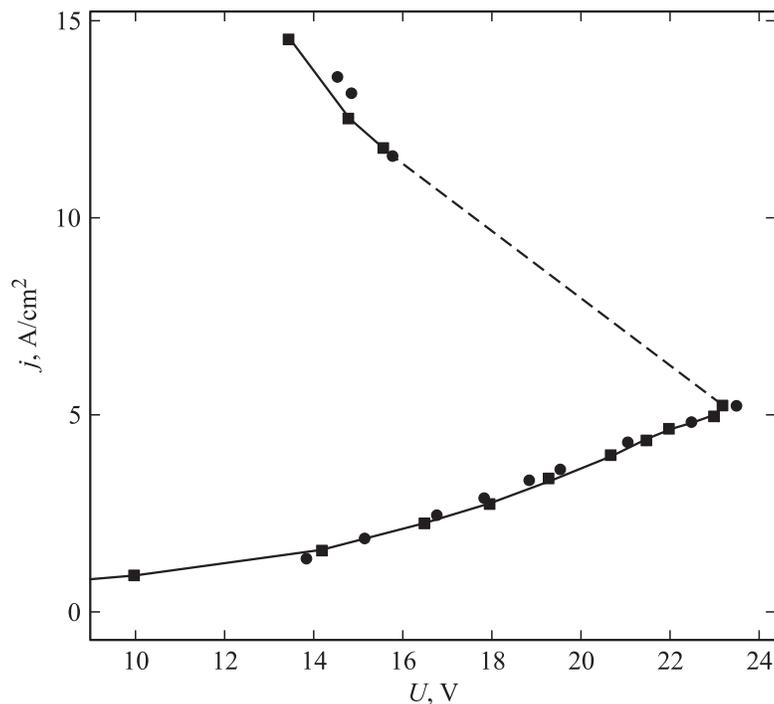
Исследованы электрические свойства структуры „металл—диэлектрик—металл“ с монослоем шарообразных наночастиц  $Al_2O_3$  или  $ZrO_2$  в качестве диэлектрика. На ее примере обнаружен такой механизм электропроводности, при котором дифференциальное сопротивление  $dU/dJ$  гетерогенной структуры отрицательное и приближается к нулю (обратимо) при увеличении силы тока  $J$ . При этом электропроводность структуры сильно зависит от полярности приложенного электрического напряжения  $U$ , если в качестве ее электродов использованы металлы разной природы или одной природы, но с разным состоянием поверхности. Установлено, что механизм электропроводности структуры зависит от диаметра частиц диэлектрика.

Известны теоретические и экспериментальные работы, посвященные изучению механизмов электропроводности наногетерогенных структур (см., например, [1–6]). При этом не исследованы электрические свойства „точечных“ контактов (размером порядка 1 nm) 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 „металл—диэлектрик—металл“ (МДМ) со слоем шарообразных наночастиц оксидов металлов в качестве диэлектрика.

Использовали ультрадисперсные порошки  $Al_2O_3$  или  $ZrO_2$ . Частицы порошка имели форму шара со средним диаметром  $0.1 \mu m$  и удельной

поверхностью не менее  $15 \text{ m}^2/\text{g}$ . Массовая доля кристаллической фазы оксида металла в порошках находилась в пределах 85–94%. Массовая доля примесей в процентах не более в  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : Fe — 0.05, Si — 0.04, Ni — 0.05, Ti — 0.01, Cr — 0.05; в  $\text{ZrO}_2$ : Al — 0.01, Fe — 0.02, Si — 0.01, Ni — 0.005, Ti — 0.01, Cr — 0.005. Металлическими электродами структуры МДМ служили пленки алюминия или золота, напыленные в вакууме на поверхность полированных кристаллов кремния. Диаметр  $d$  наиболее крупных частиц диэлектрика, наносимых на поверхность электрода, варьировали в пределах  $d = 70\text{--}270 \text{ nm}$ . Для этого взвешенный в изопропиловом спирте порошок  $\text{Al}_2\text{O}_3$  или  $\text{ZrO}_2$  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  $S_m = 1\text{--}60 \text{ mm}^2$ . Поверхность алюминиевых пленок исследована с помощью атомно-силового микроскопа СММ-2000 и оптического микроскопа Axioscop 2MAT. Высота микровыступов (зерен) на поверхности алюминия не превышала  $80 \text{ nm}$ . Нанесенные на поверхность алюминия частицы диэлектрика образовывали двумерные кластеры размером до  $12 \mu\text{m}$ , при этом степень  $\theta$  покрытия поверхности частицами составляла от 0.3 до 0.9. Существенное уменьшение  $d$  или  $\theta$  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  $295 \text{ K}$ . Длительность обработки составляли  $2 \text{ min}$ , концентрация атомов в газовой среде равнялась  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ . Измеряли вольт-амперные характеристики (ВАХ) структуры МДМ. При этом структура находилась в атмосфере воздуха внутри термостата при температуре  $295\text{--}380 \text{ K}$  или в откачанной вакуумной камере с давлением  $60\text{--}0.15 \text{ Pa}$ .

Если  $T = 295 \text{ K}$ ,  $70 \leq d \leq 130 \text{ nm}$ , то 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  $U^\times = 5\text{--}40 \text{ V}$ , 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  $U_\infty$ , где  $U_\infty = 3\text{--}8 \text{ V}$ , при этом дифференциальное сопротивление

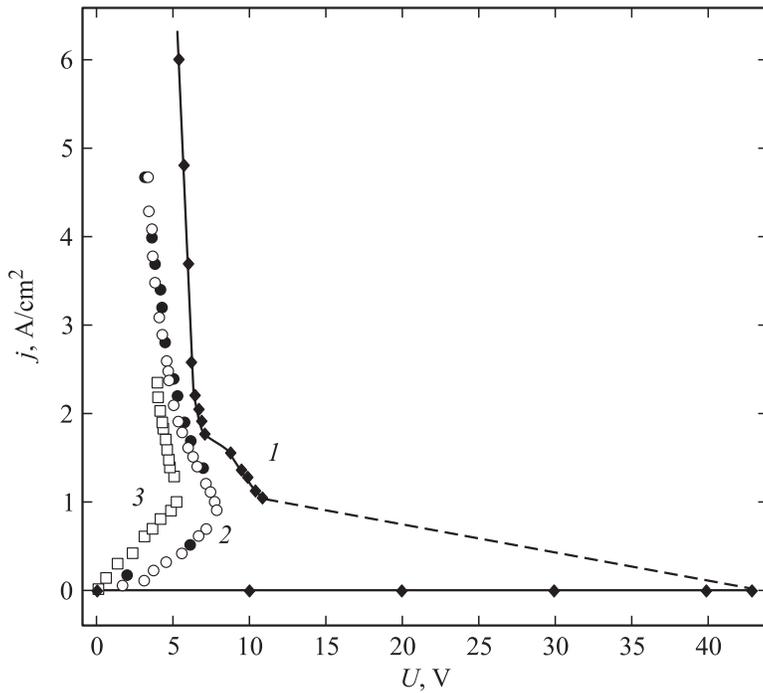


**Рис. 1.** Зависимость плотности электрического тока через контакты „алюминий–слой частиц  $Al_2O_3$ –алюминий“ от электрического напряжения между алюминиевыми электродами. Квадратики — увеличение электрического тока, кружочки — его уменьшение.  $d = 100$  nm,  $\theta = 0.5$ ,  $T = 295$  K.

структуры МДМ — отрицательное. Напряжение  $U_\infty$ , соответствующее пределу  $J \rightarrow \infty$ , уменьшается при уменьшении  $d$ . После уменьшения силы тока  $J$  ниже критического значения  $J^\times$ , где  $J^\times = 1-10$  mA, „слабая“ электропроводность структуры восстанавливается (рис. 1 и 2, кривая 1). В состоянии высокой электропроводности выполняется условие

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

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



**Рис. 2.** Зависимость плотности электрического тока через контакты „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 электроду присоединен плюс (2) или минус (3) источника электрического тока. 1 —  $d = 130$  nm,  $\theta = 0.8$ ; 2, 3 —  $d = 70$  nm,  $\theta = 0.7$ . Кружочки — увеличение электрического тока, точки — его уменьшение.  $T = 295$  K.

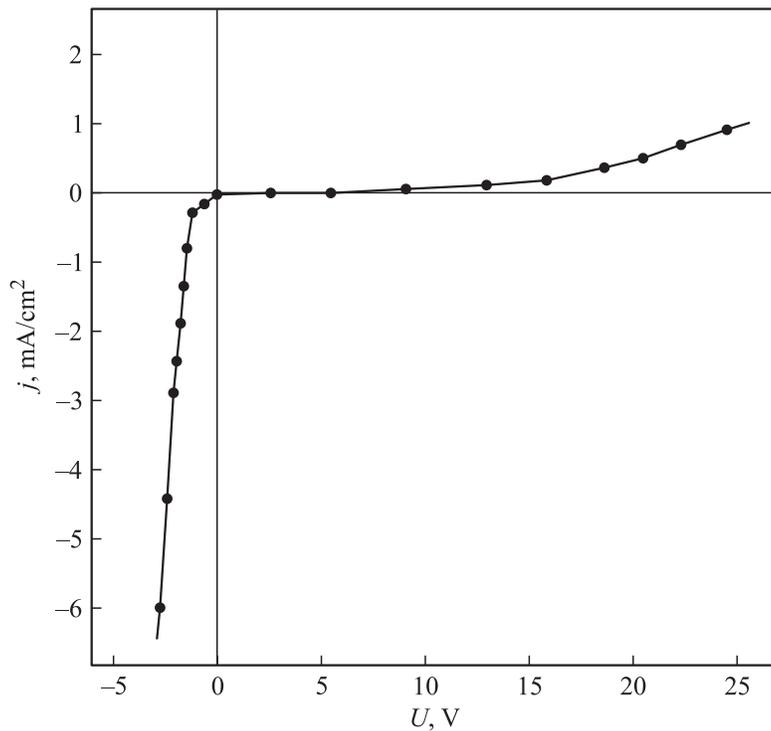
воспроизводится многократно и не зависит от давления газа ( $P = 0.15-10^5$  Pa), в среде которого находится структура МДМ. Величины  $U_\infty$  и  $H$  зависят от материалов диэлектрика и электродов, состояния их поверхности и от  $d$ . В состоянии высокой электропроводности ( $J > J^\times$ ) сопротивление  $R$  не зависит от температуры ( $T = 295-380$  K). Величина порогового напряжения  $U^\times$  возрастает при увеличении  $\theta$ ,

а также при увеличении  $d$ . При постоянном напряжении  $U$  величина тока  $J$  не зависит от силы механического давления на верхний электрод (до  $5 \text{ N/cm}^2$ ).

Обнаружено изменение электропроводности структуры МДМ после обработки алюминиевого электрода с нанесенным слоем частиц диэлектрика атомарным кислородом или атомарным водородом. После такой обработки пороговое напряжение  $U^\times$  уменьшается в несколько раз, а сопротивление  $R$  структуры МДМ с двумя алюминиевыми электродами становится зависящим от полярности приложенного напряжения. При этом поверхность обработанной подложки сохраняет металлическую проводимость. Причем в случае обработки подложки с нанесенными частицами диэлектрика атомами кислорода сопротивление  $R$  меньше, когда минус источника тока присоединен к необработанному атомами электроду, после смены полярности приложенного напряжения сопротивление  $R$  возрастает до  $10^2$  раз (рис. 2, кривые 2 и 3 и рис. 3). Напротив, после обработки подложки с нанесенными частицами диэлектрика атомами водорода сопротивление  $R$  меньше до 2 раз, когда плюс источника тока присоединен к необработанному атомами электроду.

Если  $150 < d \leq 270 \text{ nm}$ ,  $\theta \approx 0.3$ , то при  $U_1 < U < U_2$  вольт-амперная характеристика структуры МДМ подчиняется уравнению Фаулера–Нордгейма, образуя при  $U = U_1$  излом, положение которого зависит от  $d$  и от природы катода и частиц диэлектрика, при этом  $U_1 = 5\text{--}100 \text{ V}$ ,  $U_2 = 15\text{--}250 \text{ V}$ . По-видимому, это соответствует тому, что электропроводность зазора между электродами обусловлена авто-электронной эмиссией и прохождением электронов через этот зазор. При напряжении выше  $U_2$  наблюдается электрический пробой, сопровождающийся резким необратимым увеличением электропроводности структуры МДМ.

Переход структуры МДМ в высоко проводящее электрический ток состояние при  $U > U^\times$  не связан с электрическим пробоем воздуха. Если  $U^\times < 12 \text{ V}$ , тогда возникновение самостоятельного газового разряда в воздухе невозможно, так как потенциал ионизации молекул воздуха превышает  $12 \text{ V}$ . Газовый разряд невозможен в пространстве между электродами, поскольку расстояние между электродами слишком мало. Об отсутствии газового разряда в опытах свидетельствуют: отсутствие свечения газа и эрозии электродов, крайне низкая электропроводность структуры МДМ при  $180 \leq d \leq 270 \text{ nm}$ ,  $0 < U \leq 100 \text{ V}$ , а также отсутствие влияния давления воздуха на форму ВАХ.



**Рис. 3.** Зависимость плотности электрического тока через контакты „алюминий–слой частиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$ –алюминий “ от величины и полярности электрического напряжения между алюминиевыми электродами после обработки алюминиевого электрода с нанесенными частицами  $\text{Al}_2\text{O}_3$  атомарным кислородом. Условие  $U > 0$  соответствует присоединению плюса источника электрического тока к необработанному атомами кислорода электроду.  $d = 60$  nm,  $\theta = 0.7$ ,  $T = 295$  K.

Известно, что в случае эмиссии электронов с поверхности твердых тел при различных способах ее возбуждения атомы кислорода, захватываясь поверхностью из газовой среды, подавляют эту эмиссию. При этом в случае оксидов металлов происходит существенное уменьшение концентрации эмиссионных центров в связи с уменьшением плотности донорных поверхностных электронных состояний с небольшой энерги-

ей ионизации. Атомы водорода, взаимодействуя с поверхностью твердых тел, производят противоположный эффект увеличения их эмиссионной способности [7,8]. Влияние обработки атомарным газом алюминиевой подложки на форму ВАХ обусловлено ролью поверхностных состояний в оксидной пленке на поверхности алюминия в переносе электронов между подложкой и частицами диэлектрика.

Наблюдавшуюся в опытах зависимость (1) нельзя описать с помощью известной из литературы теории электропроводности наногетерогенных структур. Переход структуры МДМ в высоко проводящее электрический ток состояние объясним возникновением электронно-дырочной плазмы в объеме частиц диэлектрика в результате двойной инжекции носителей тока. Пусть выполняется условие:  $t \leq \tau$ , где  $t = d^2 / (2\mu_p U^\times)$  — время дрейфа неосновных носителей тока (дырок) через частицу диэлектрика,  $\tau$  — время их жизни,  $\mu_p$  — подвижность дырок. Тогда концентрации электронов и дырок в объеме частицы становятся настолько большими, что толщина потенциального барьера на межфазной границе  $L_e$ , где  $L_e \approx L_D$ ,  $L_D$  — дебаевский радиус экранирования, оказывается сравнимой с длиной волны де Бройля для электронов  $\lambda$  (аналогично случаю контакта металла и вырожденного полупроводника). При этом электроны проходят через пространство между шарообразной частицей и плоским электродом в результате туннельного эффекта (ток через зазор между частицей и электродом вряд ли обусловлен автоэлектронной эмиссией, поскольку разность потенциалов между частицей и электродом вблизи их контакта не может быть большой). 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. Благодаря этому уменьшается толщина барьера  $L_e$ , что увеличивает туннельный ток. Из-за положительной обратной связи процесс развивается лавинообразно. При выполнении условий  $d \leq (2\tau\mu_p U^\times)^{1/2}$ ,  $\lambda \approx L_e$  происходит скачкообразный переход частиц диэлектрика в высоко проводящее состояние, в котором электронно-дырочная плазма в объеме частиц квазинейтральна ( $n \approx p$ ). Используя значения  $d = 100 \text{ nm}$ ,  $U^\times = 10 \text{ V}$ ,  $\mu_p = 10 \text{ cm}^2 (\text{Vs})^{-1}$ , получаем оценку  $\tau \approx 10^{-12} \text{ s}$ . Для электронов с тепловыми скоростями в диэлектрике при  $T = 295 \text{ K}$  длина волны  $\lambda \approx 10^{-8} \text{ m}$ . При этом условие  $\lambda \approx L_e$ , где  $L_e \approx L_D$ , по оценке выполняется при  $n + p \geq 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ .

Таким образом, установлено, что электрические свойства структуры МДМ с монослоем шарообразных наночастиц оксидов металлов в качестве диэлектрика зависят от диаметра  $d$  этих частиц. Если  $150 < d \leq 270$  nm, тогда электропроводность структуры может быть описана с помощью известных из литературы теоретических положений. Когда  $70 \leq d \leq 130$  nm, тогда в зависимости от приложенного электрического напряжения наблюдается слабо проводящее и высоко проводящее состояния структуры МДМ. Последнее состояние, вероятно, обусловлено двойной инжекцией носителей тока и туннелированием электронов через зазоры между шарообразными частицами диэлектрика и плоскими электродами. При этом увеличение уровней инжекции электронов и дырок сопровождается увеличением прозрачности потенциальных барьеров, сквозь которые туннелируют электроны.

Обнаружено явление, заключающееся в том, что дифференциальное сопротивление  $dU/dJ$  структуры МДМ отрицательное и приближается к нулю при увеличении силы тока  $J$ . Вопрос о его теоретическом описании, в том числе о природе асимптотического значения напряжения  $U_\infty$ , соответствующего пределу  $J \rightarrow \infty$ , остается открытым.

## Список литературы

- [1] *Ioselevich A.S., Lyubshin D.S.* // Письма в ЖЭТФ. 2009. Т. 90. С. 746–752.
- [2] *Гриднев С.А., Горшков А.С., Ситников А.В., Калинин Ю.Е.* // ФТТ. 2006. Т. 48. С. 1115–1117.
- [3] *Рожанский И.В., Закгейм Д.А.* // ФТП. 2005. Т. 39. № 5. С. 608–615.
- [4] *Balberg I.* // Carbon. 2002. V. 40. P. 139–143.
- [5] *Луцев Л.В., Звонарева Т.К., Лебедев В.М.* // Письма в ЖТФ. 2001. Т. 27. № 15. С. 84–89.
- [6] *Sakharov Y.V., Troyan P.E., Zhigalsky A.A.* // J. Le Vide: Sci. Techn. et Appl. 2001. Special issue. P. 313–318.
- [7] *Харламов В.Ф.* // Поверхность. 1990. № 11. С. 151–154.
- [8] *Харламов В.Ф., Седов А.В., Ромашин С.Н.* // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. № 18. С. 1–8.